

超声波提取土壤中的半挥发性有机物

李冰清

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 用二氯甲烷索氏提取法对比多种萃取剂超声波提取法测定标准土壤样品回收率的结果, 以实验得出二氯甲烷超声波提取法的样品加标回收率及相对标准偏差。结果表明, 二氯甲烷超声萃取法提取土壤中的半挥发性有机物的时效性, 准确性能够满足监测分析的要求。

关键词: 超声波萃取; 半挥发性有机物; 土壤; 二氯甲烷; 索氏提取

中图分类号: O657.7⁺¹ 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)06-0065-03

Application of Ultrasonic Extraction for Monitoring Semi-volatile Organic Compounds in Soil

LI Bing-qing

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract A comparison tests were performed for recoveries from standard soil using ultrasonic extraction with 4 kinds of solvents and Soxhlet extraction with methylene dichloride. The results showed recovery of spiked sample and RSD from method of ultrasonic extraction with methylene dichloride met timeliness and accuracy requirements of SVOCs monitoring in soil.

Key words Ultrasonic extraction; Semi-volatile organic compounds; Soil; Methylene dichloride; Soxhlet extraction

随着人们环保意识不断加强, 土壤污染受到越来越多的关注^[1-2]。在土壤有机物的测定中, 索氏提取为经典的方法^[3], 而超声波萃取法则在我国刚刚起步。超声波萃取法具有仪器设备占用实验室空间小, 萃取操作时间短, 适合萃取不耐热的组分等优势。现对比超声波提取法与索氏提取法测定土壤标准品的结果, 以及比较不同萃取剂的超声波萃取效果^[4-6]。

1 实验部分

1.1 仪器

探针式超声波萃取仪 (Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500); 全玻璃索氏提取器。

氮吹浓缩仪 (Turbovap II Zymark concentration workstation)。

气相色谱/质谱联用仪 (Agilent 6890 N / 5973)。

1.2 试剂

二氯甲烷, 丙酮, 正己烷 (均为农残级)。

无水硫酸钠: 400 °C 灼烧 4 h, 密闭保存。

半挥发性有机物土壤标准品: RTC CRM 125 - 10Q

半挥发性有机物标准品: Supelco 5-06508

内标化合物: 1,4-二氯苯-d₄, 萘-d₈, 蒎-d₁₀, 茛-d₁₂

DFTPP 标准调谐化合物: 50 mg/L。

1.3 气相色谱条件

毛细管色谱柱: DB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.32 μm)。

载气: 高纯氦气。

流量: 1 mL/min。

收稿日期: 2009-04-03 修订日期: 2009-09-18

作者简介: 李冰清 (1977-), 女, 上海人, 工程师, 学士, 从事环境监测分析工作。

进样口温度: 280 ℃

柱温: 初始温度为 40 ℃, 保持 4 min, 然后以 8 ℃/min 的速率升温至 280 ℃, 保持 10 min.

1.4 质谱条件

离子源为 180 ℃, 传输线为 280 ℃, 70 eV, m/z 为 35~500.

1.5 实验内容

超声波萃取: 在洁净的烧杯中称取 (20 ± 0.01) g 标准土样, 加入一定量的无水硫酸钠, 用不锈钢角匙搅拌均匀, 使搅拌后的样品呈流沙状。在搅拌好的样品中加入一定量的萃取剂, 加入的液面高出固体面约 2 cm, 超声探头放在液面以下 1 cm 处, 调节超声波萃取仪的功率及探头深度, 保证样品在萃取时能够被完全翻动, 萃取 3 min. 萃取结束后通过滤纸将萃取液倒入浓缩管内, 重复萃取两次, 倒出每次萃取的萃取液, 最后一次将整个样

品的萃取液倒入漏斗并用萃取剂淋洗, 将萃取液置于浓缩仪里浓缩至 1 mL, 待分析。

索氏提取: 取已用无水硫酸钠搅匀去除水分的土壤样品, 装在滤纸筒内放入索氏提取器内, 在圆底烧瓶中加入萃取剂, 连接好冷凝管, 提取器和圆底烧瓶, 调节水浴温度至萃取剂开始正常回流, 控制滴速保持连续液滴, 回流 16 h. 提取结束, 用萃取剂冲洗冷凝管后, 将圆底烧瓶中的萃取剂完全转移到浓缩管中, 样品浓缩至 1 mL, 待分析^[7]。

2 结果

超声波法提取采用了 4 种不同萃取剂 [二氯甲烷、二氯甲烷/丙酮混合液 $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : V(\text{CH}_3\text{OCCH}_3) = 1:1$, 正己烷、正己烷/丙酮混合液 $V(\text{C}_6\text{H}_{14}) : V(\text{CH}_3\text{OCCH}_3) = 1:1$], 对土样标准样品进行萃取, 并与索氏提取法比对, 结果见表 1。

表 1 超声波萃取法与索氏提取法比对

化合物名称	配制值 $\omega / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	超声波萃取回收率 %					索氏提取回收率 %
		二氯甲烷	二氯甲烷/丙酮混合液	正己烷	正己烷/丙酮混合液	二氯甲烷	
1, 2-二氯苯	0.937	101	31.5	31.2	68.0	59.4	
1, 3-二氯苯	1.35	72.1	39.4	13.6	34.6	51.6	
1, 4-二氯苯	1.55	107	34.0	33.3	74.8	106	
六氯乙烷	0.708	77.2	52.8	18.5	51.4	74.2	
硝基苯	4.72	108	70.9	52.8	77.7	89.0	
萘	3.24	73.1	45.0	42.5	59.3	85.2	
萘烯	1.66	67.9	40.2	11.8	50.7	76.2	
蒽	1.64	72.3	57.3	37.8	73.2	89.7	
苯并[a]蒽	2.22	74.1	69.5	57.4	79.2	72.6	
苯并[a]芘	2.15	69.0	64.6	43.3	71.0	61.4	
4-氯-3-甲基酚	3.87	54.4	45.0	15.5	50.1	46.8	
4-氯酚	3.67	106	78.2	70.1	89.7	85.7	
屈	1.80	101	91.2	76.2	98.8	92.8	
二苯并呋喃	5.89	65.9	46.4	41.7	54.6	97.4	
二正丁基酞酸酯	9.87	51.9	54.2	16.6	59.4	68.7	
2, 4-二氯酚	5.63	91.4	69.4	45.2	77.2	78.1	
二乙基酞酸酯	4.54	77.3	96.5	48.9	105	104	
2, 6-二硝基甲苯	10.2	66.5	61.3	21.3	66.5	62.8	
双(2-乙基己基)酞酸酯	8.54	59.9	63.6	15.6	69.5	64.1	
荧蒽	4.81	83.5	76.7	64.9	86.2	77.5	
异氟尔酮	7.10	75.0	75.4	31.4	85.3	106	
2-甲基-4, 6-二硝基酚	9.30	64.5	77.2	19.1	62.4	92.6	
2-甲基酚	0.484	101	64.4	32.1	88.9	79.0	
4-甲基酚	1.14	101	65.0	19.3	81.7	82.4	
2-硝基酚	5.32	75.8	99.0	43.7	108	102	
菲	3.39	64.2	45.6	42.9	23.7	86.9	
苯酚	5.85	85.5	69.2	10.7	74.2	72.6	
2, 4, 5-三氯酚	1.45	103	102	46.3	107	104	
2, 4, 6-三氯酚	1.43	98.1	84.8	50.9	96.5	90.9	

采用二氯甲烷作为萃取剂, 对土壤样品 5 次平行加标 1 mg/kg 使用超声波提取法测定数据见表 2。

表 2 超声波萃取法样品加标结果 /%

化合物名称	平均回收率	相对标准偏差
苯酚	69.6	10.2
1,3-二氯苯	65.3	18.6
1,4-二氯苯	66.7	19.0
1,2-二氯苯	71.1	18.0
2-甲基酚	78.3	9.2
六氯乙烷	69.9	21.8
4-甲基酚	75.0	11.0
硝基苯	72.7	11.7
异佛尔酮	78.4	11.5
2-硝基酚	75.6	10.1
2,4-二氯酚	78.8	14.9
4-氯-3-甲基酚	85.9	4.1
2,4,6-三氯酚	85.3	7.1
2,4,5-三氯酚	89.2	7.6
萘烯	85.2	10.4
二苯并呋喃	78.6	7.6
2,6-二硝基甲苯	86.5	2.7
4-氯二苯醚	80.4	8.1
4,6-二硝基-2-甲酚	78.6	9.9
4-溴二苯醚	80.6	6.0
菲	93.3	2.3
蒽	87.0	2.8
二正丁基酞酸酯	87.6	5.1
荧蒽	86.5	0.9
苯并[a]蒽	91.8	2.3
屈	82.8	4.4
双(2-乙基己基)酞酸酯	99.2	5.9
苯并[a]芘	81.0	3.0

3 小结

采用二氯甲烷作为萃取剂, 提取土壤半挥发性有机物, 超声萃取法的萃取效率和索氏提取法相近, 故可以用超声波萃取法取代索氏提取法提取土壤中的半挥发性有机物。在分析效率上超声萃取明显占有优势: 索氏萃取法需要 16 h 进行一个样品的提取, 超声萃取完成一个样品只需约 10 min, 且超声萃取仪器占实验室空间小。所以, 随着环境监测批量萃取样品的分析检测增多, 需要超声萃取法满足其分析时效性, 准确性的要求。超声波萃取法还有许多试验要做, 在发展前景上具有潜力。

[参考文献]

- [1] 李利荣, 吴宇峰, 杨家凤, 等. 土壤中 64 种痕量半挥发性有机污染物的分析方法研究 [J]. 分析试验室, 2007, 26(1): 79-84.
- [2] 汪小勇, 姜文, 张超兰. 气相色谱法测定土壤中六六六残留量 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2007, 17(3): 40-43.
- [3] 郎印海, 蒋新, 王代长, 等. 不同预处理技术提取沉积物中多氯联苯有机物的比较 [J]. 环境化学, 2003, 22(5): 526-527.
- [4] 李国刚, 万本太. 中国固体废物的环境管理与环境监测技术现状 [J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(1): 9-13.
- [5] US EPA. Method 3540C Soxhlet extraction [S/OL]. (2008-09-17) [2009-04-16] http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm.
- [6] US EPA. Method 3550B Ultrasonic extraction [S/OL]. (2008-09-17) [2009-04-16] http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm.
- [7] US EPA. Method 8270D Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry [S/OL]. (2007-12-20) [2009-04-16] <http://www.epa.gov/sam/method37.htm>.

本栏目责任编辑 薛光璞

• 简讯 •

2008 年二氧化碳排放量增 2%

据日本共同社报道,《自然科学》杂志网络版 18 日刊载了日本国立环境研究所全球碳项目国际研究室发表的报告。报告指出 2008 年人类活动引起的二氧化碳排放量比 2007 年增加了 2%, 平均每人排放量达 1.3 t 创下历史新高。

报告称来自能源的二氧化碳排放量比 1990 年增加 41%, 接近政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 做出的最坏预测。

每年排放的二氧化碳中, 残存于大气中的比例平均为 43%, 其余被森林等吸收。但研究发现在过去 50 年中, 大气中的二氧化碳存量有所增加, 原因可能是受二氧化碳排放量增加及全球变暖的影响, 森林等的吸收量出现了下降。

该研究所首席研究员山形与志树指出:“虽然和此前的增长率相比并没有大的改变, 但若考虑到金融危机导致能源消费下降这一因素, 就可以说是非常高的。”他还警告说, 尽管金融危机影响真正显现的 2009 年二氧化碳排放量预计会大幅减少, “但如果不努力减排, 随着经济复苏全球排放量会再次增加”。

摘自 www.jshb.gov.cn 2009-11-20