

· 专论与综述 ·

痕量有机氯化物分析中的样品预处理方法

王 贇^[1], 杨嘉谟^[1], 万 辉^[2]

(1. 武汉化工学院环境科学与工程系, 湖北 武汉 430073;

2. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:近些年来,痕量有机氯化物分析中,各种样品预处理技术得到了迅速发展。文章介绍了一些样品预处理方法的原理和最新进展,阐述了索氏提取、超声波萃取、超临界流体萃取、微波萃取、固相萃取等几种富集方法的原理、特点、性能及应用,论述了吸附柱层析法、凝胶渗透色谱、高效液相色谱等样品净化技术的特点和应用。

关键词:有机氯化物;预处理;富集;净化

中图分类号:X830.2

文献标识码:A

文章编号:1006-2009(2002)05-0008-03

Methods of Sample Pretreatment in the Analysis of Trace Organic Chlorides

WANG Yun^[1], YANG Jia-mo^[1], WAN Hui^[2]

- (1. Department of Environment Science and Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan, Hubei 430073 China;
2. Institute of Environment Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: The principles of methods and new development on sample pretreatment of trace organic chlorides have been introduced in this paper. The theories, characteristics, comparisons of performance and applications of several enrichment methods, such as Soxhelt Extraction, Supersonic Extraction, Supercritical Fluid Extraction, Microwave Assistant Extraction and Solid Phase Extraction have been described in detail. Meanwhile, the features and applications of purifying technologies, such as Column Chromatography, Gel Permeation Chromatography and High Performance Liquid Chromatography have also been discussed.

Key words: Organic chlorides; Pretreatment; Enrichment; Purifying

环境中有机氯化物(PCOCs)主要包括氯代苯、有机氯农药(OCPs)、多氯联苯(PCBs)、多氯二苯并呋喃(PCDF)、多氯二苯并-p-恶英(PCDD)等化合物。它们在大气、水体、土壤等环境中的残留量高,难以降解,生物富集能力很强。因此,环境样品中有机氯化物的分析一直是环境污染分析的一大热点。

由于环境样品组成复杂,有机氯化物含量很低,通常在 10^{-9} 级^[1]。因此在进行GC/ECD或GC/MS分析前,需要对样品进行前处理。样品的前处理技术一般包括富集和净化分离过程。文中介绍了目前国内外环境样品中有机氯化物富集和净化的主要方法,供环境工作者借鉴和参考。

萃取方法。当加热烧瓶时,瓶内溶剂被蒸出,蒸气遇冷凝结成纯净液滴连续不断地滴入索氏提取管中提取固体样品,是一种从沉积物、生物组织等固体样品中提取物质的有效方法。

但是该法较为费时,且易将其他有机物萃取出来,需采取有效的净化方法来进一步处理。周永武等^[2]采用索氏提取法从底泥中提取有机氯化物,考查了泥样干湿、提取剂的极性对方法准确度的影响,发现以石油醚/丙酮(1:1)为溶剂提取干泥样时,回收率最高,并且发现提取时间在24h以上为佳。YING等^[3]采集中国七大河流中的沉积物,作有机氯残留量分析,用体积比为1:1的正己烷和丙酮对沉积物样品索氏提取24h,萃取浓缩并经过顶部装

1 样品的富集

1.1 索氏提取(Soxhelt Extraction)

索氏提取,又称脂肪提取,是最常用的液-固

收稿日期:2002-07-01;修订日期:2002-09-10

作者简介:王 贇(1977—),女,河南浙川人,硕士,就读于武汉化工学院环境科学与工程系,研究方向:环境监测及评价。

填有无水硫酸钠的硅胶柱净化后进行分析,回收率达到痕量物质分析的要求。Fernandez 等^[4]将 20 g 埃布罗河河底沉积物用 200 mL 甲苯索氏提取 36 h,浓缩、净化后进行 GC 测定,回收率在 80% 左右。

1.2 超声波萃取(Supersonic Extraction)

超声波萃取在环境样品分析中也是一种广泛使用的萃取方法。其原理是利用超声空化作用,使固体样品在溶剂中容易分散、乳化,加速了样品在溶剂中的溶解速度。李向力等^[5]研究发现超声波萃取较经典索氏提取而言既可节约大量试剂,又可节约大量时间,从而提高萃取效率,结果令人满意。Venkatesan 等^[6]对 San Francisco 海渣的表层沉积物(20 g ~ 30 g)冷冻干燥后,加入 50 mL 二氯甲烷和内标物进行超声波萃取 15 min,然后再用 100 mL 二氯甲烷平均 3 次加入其中进行超声波萃取,萃取了 DDTs 类、六六六类、氯化烃类杀虫剂、PCBs 及代谢物等多种有机氯化物,萃取时间短,效果好。

1.3 超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)

近年来,SFE 技术在环保方面的应用研究越来越引起人们的重视。超临界流体是处于气态和液态之间的流体,具有类似于气体的较强穿透力和类似于液体的较大密度和溶解度。SFE 就是利用此特性,用来代替液体溶剂进行萃取的。

操作压力和温度的变化会引起超临界流体对物质溶解能力的变化,改变萃取剂流体的压力或温度,就可以把样品中的不同组分按它们在流体中溶解度的大小顺序先后萃取分离。在超临界流体中加入少量的夹带剂,如甲醇、异丙醇等,可改变被萃取溶质的溶解能力。于恩平^[7]用 SFE 萃取 PCBs 污染物时,试验用或不用夹带剂(甲醇)对比实验后发现,在操作条件完全相同的情况下,用夹带剂萃取的时间是不用夹带剂萃取时间的 1/3。

SFE 与经典萃取方法相比,缩短处理时间一两个数量级,节省大量溶剂,减少了对样品的污染,特别适用于组成复杂的固体样品。表 1 列出 SFE 在环境样品前处理中有代表性的一些应用。

1.4 微波萃取(Microwave Assistant Extraction, MAE)

MAE 是一种较经典方法萃取速度快、试剂用量少、回收率高、灵敏以及易于自动控制的新的样品制备技术。MAE 利用极性分子可迅速吸收微波

表 1 SFE 在环境样品前处理中的应用^[8]

被萃取组分	样品基体	超临界流体	萃取时间/min
多环芳烃、多氯联苯	土壤、飞灰、沉积物、大气颗粒物、飘尘	CO ₂ 、NO ₂ 、C ₂ H ₆ 、CO ₂ /MeOH、NO ₂ /MeOH	1 ~ 60
农药	土壤、沉积物、生物组织	CO ₂ 、MeOH、CO ₂ /MeOH	30 ~ 120
二恶英类	沉积物、飞灰	CO ₂ 、N ₂ O、CO ₂ /MeOH	30 ~ 120
石油烃类	沉积岩、土壤	CO ₂	15 ~ 30
有机胺	土壤	CO ₂ 、N ₂ O	20 ~ 120

能量来加热具有极性的溶剂,如甲醇、乙醇、丙酮等。而非极性溶剂不能吸收微波能量,所以要在非极性溶剂中加入一定比例的极性溶剂来使用,如用丙酮 - 正己烷(体积比 = 1 : 1)溶剂微波萃取 DDTs、HCHs 等。MAE 主要用于农药分析,从蔬菜水果土壤以及生物组织等固体样品中萃取有机氯农药。Onuska 等^[9]试用多种溶剂从泥渣中微波萃取有机氯农药残留,效果很好,用 MAE 技术从水样中提取 PCBs,回收率为 64.7% ~ 85.5%。

在萃取过程中,将样品和溶剂混合放入萃取罐中,密封好。当萃取剂加热时,萃取剂的挥发使罐内压力增加,压力的增加使萃取剂的沸点也大大增加。这样就提高了萃取温度,并且溶剂不会损失。该方法能够在短时间内完成多种样品组分的萃取,溶剂用量少,结果重现性好。表 2 给出几种萃取方法的比较。

表 2 几种萃取方法的比较

方法	样品用量 m/g	溶剂量 V/mL	时间 t/min
索氏提取(EPA 3540)	10	200 ~ 300	60 ~ 90
超声波萃取(EPA 3550)	10	100 ~ 200	60 ~ 90
微波萃取	5	30	< 15

1.5 固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)

SPE 是 20 世纪 70 年代发展起来的样品富集处理技术,主要适用于水样样品的处理。SPE 是一种吸取剂萃取,利用被萃取组分与样品基质及其他成分在固定相上作用力强弱不同而彼此分离。当水中痕量物质通过装有合适吸附剂的固相萃取柱时被富集,然后用少量的选择性溶剂洗脱,因此,SPE 是同时进行萃取和浓缩的有效方法。

固相萃取柱一般采用疏水性的固体填料。一种是多孔性的高聚物微球,如天津化学试剂二厂的 GDX 系列、US Sigma 公司的 XAD 系列、高度交联的聚苯乙烯等。习志群等^[10]在测定东湖水体中 PCBs 的含量时,使用大孔径树脂 XAD - 2 系列,富集回收率可达 95 %。另一种是长碳链烷基键合硅胶,如 C18、C8 等。石墨化碳黑(GCB)也能够吸附水中 PCBs、OCPs 等。SPE 与色谱技术联用,使样品预处理与分离分析得到优化组合。Bengtsson 等^[11]应用 SPE - GC 技术测定地表水中的 OCPs 类物质含量,通过选择合适的吸附剂和洗脱溶剂,按照一定的升温程序,成功分析了 35 种 OCPs 物质,并获得了较高的回收率(80 % ~ 99 %)。

2 样品的净化

由于环境样品组成复杂,经萃取处理后,还存有硫化物、色素、脂类、水等极性物质及其他杂质,不能直接进行色谱分析,需要用有效的净化方法来消除干扰。通常采用吸附色谱、凝胶渗透色谱(GPC)或高效液相色谱(HPLC)等净化手段。

吸附柱层析法是利用固定相(吸附剂)对混合物中各组分的吸附能力不同来实现分离。大多有机氯化物极性小,吸附能力弱,一般选用极性小的洗脱剂洗脱。吸附剂一般采用硅胶、氧化铝、硅酸镁(Florisil,俗称弗洛里希土)等。周永武等^[2]对不同吸附剂对各有机氯待测组分回收率的影响作了深入研究,发现硅胶对 PCBs、OP - DDT、PP - DDT 等回收率较高。康跃辉等^[12]用多级复合硅胶层析柱净化样品中的 PCBs,发现净化柱为:长 1 cm 无水 Na₂SO₄,长 12 cm H₂SO₄,长 10 cm 去活化硅胶,长 6 cm AgNO₃ 硅胶能够有效分开多氯联苯和有机氯农药,PCBs 回收率均 > 85 %。

GPC 属于排阻色谱,是利用固定相孔径的不同,把被分离的组分按分子大小分离的一种方法。在芳烃、有机氯化物的监测中,GPC 是除去类脂物较好的途径。

HPLC 分离效能高,分析速度快,并且色谱柱可以反复使用,柱寿命一般在一年左右。环境样品(沉积物、动物组织等)在液固萃取后,流经氨基键合相与石墨混合柱,可分离 PCDD/PCDF,平面和非平面状的 PCB/PAH。蒋新等^[13]在测定长江沉积物中的多氯有机物含量时,采用层析柱进行第

一次净化,HPLC 进行第二次净化,除杂效果好,回收率高。曹学丽等^[14]对正相 HPLC 硅胶柱法分离多氯联苯和有机氯农药方法研究表明,该法基本满足这两类典型环境污染物质中大多数化合物的分离要求。将该法与 GC/ECD 相结合用于沉积物中痕量有机氯农药的分析,取得了良好的效果。

[参考文献]

- [1] 周密,陈正夫.环境样品中多氯联苯分析的新进展[J].环境监测管理与技术,1995,7(2):12.
- [2] 周永武,邵令娴.毛细管色谱定量分析底泥中有机氯化物[J].中国环境监测,1990,6(2):17-18.
- [3] WU Ying,ZHANG Jing,ZHOU Qing. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems [J]. Environmental Pollution,1999,105:143-150.
- [4] FERNDNDEZ M A,ALONSO C,GONZDLEZ M J, et al. Occurrence of organochlorine insecticides PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro river (Spain) [J]. chemosphere,1999,1:33-43.
- [5] 李向力,李 晶.超声波萃取-高效液相色谱法测定环境空气总悬浮颗粒物中的苯并(a)芘[J].环境保护科学,1999,25(1):38-40.
- [6] VENKATESAN M I,DE LEON R P,VAN GEEN A, et al. Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay [J]. Marine Chemistry,1999,64:85-97.
- [7] 于恩平.用超临界流体萃取方法处理多氯联苯污染物[J].北京化工学院学报,1994,21(4):11-18.
- [8] 王立,汪正范,丁小静.色谱分析样品处理[M].北京:化学工业出版社,2001.172.
- [9] ONUSKA F I,TERRY K A. ExtractiOn Of Pesticides from Sediments Using a Microwave Technique[J]. Chromatographia,1993,36:191-198.
- [10] 习志群,储少岗,徐小白.东湖水体中多氯联苯的研究[J].海洋与湖泊,1998,29(4):436-437.
- [11] BENGTSSON S,RAMBERG A. SPE Of Pesticides from Surface Water Using Bulk Sorbents [J]. Journal Of Chromatographic Science,1995,33(10):554-556.
- [12] 康跃辉,盛国英.沉积物内多氯联苯测定中有机氯农药的排除及质量控制/质量保证研究[J].分析化学,1999,27(11):1258-1263.
- [13] 蒋新,许士奋.长江南京段水、悬浮物及沉积物中多氯有毒有机污染物[J].中国环境科学,2000,20(3):193-197.
- [14] 曹学丽,姚渭溪.用正相高效液相色谱与气相色谱相结合分离多氯联苯和有机氯农药的方法研究[J].色谱,1994,12(6):401-403.