

不同预处理技术提取沉积物中多氯联苯有机物的比较¹⁾

长期以来,人们对多氯联苯类有机物在水-沉积物中的迁移、吸附解吸及降解等行为进行了广泛的研究,但是,在分析环境样品中的多氯联苯时难以准确定量,特别是从环境介质中准确提取多氯联苯非常困难,因此,有必要建立快速、精确的提取技术,以取得最大的提取效率。

沉积物中多氯联苯类有机物的分析预处理技术,一般用经典的索氏提取方法,近年来发展了超声波提取、微波辅助提取、超临界提取和加速溶剂提取等技术,这些提取方法的测定结果准确灵敏,但部分技术也存在消耗大量溶剂、费时且操作繁琐等不足。

本文应用索氏提取、固相流体热萃取、超声波提取和加速溶剂提取技术提取沉积物中多氯联苯类有机污染物,初步探讨了不同技术的优点与不足。

1 实验方法

供试沉积物样品由欧共体标准参考样品研究所提供,这些样品分别取自长江南京段、辽河水域等,依据欧共体标准参考样品的实验程序进行风干、混匀和过筛处理,样品平衡 7 个月后用于多氯联苯类提取分析。

在参阅国内外研究资料的基础上,本文对四种预处理技术的提取方法进行了优化。

索氏提取:将 5g 沉积物样品、玻璃棉和一定量的内标物放入 100ml 索氏提取套管,在 300ml 圆底烧瓶中加入 250ml 正己烷和丙酮的混合液(1:1)及少量沸石,加热提取 18h。

超声波提取:将 3g 样品与一定量的内标物,加入 25ml 正己烷和丙酮的混合液(1:1),放入 100ml 具塞离心管,提取 2h,室温下冷却,离心分离待提取物质(10min, 2000r·min⁻¹)。

固相流体热萃取:称取 3g 样品置于固相流体热萃取仪提取瓶上部,加入 25μl 内标物和 20ml 正己烷和丙酮混合液(1:1),在提取瓶下部加入 80ml 正己烷和丙酮混合液,提取瓶上部与下部用微孔滤膜隔开。仪器的温度探针控制提取温度为 120℃,冷却温度为 10℃,提取时间 10min,循环提取 10 次。

加速溶剂提取:在不锈钢提取管中放入 3g 沉积物和一定量¹³C 标记内标物,提取管两端装填预处理过的石英砂,提取管体积为 11ml,提取温度为 120℃,压力为 12MPa,溶剂与样品作用时间为 10min,净化提取管时间为 1min。

分别收集上述四种提取液,在旋转蒸发仪上浓缩至约 2ml,然后转移至 6ml 硅胶柱,柱洗脱液为正己烷和二氯甲烷,收集柱洗脱液 20ml,加入 150μl 正壬烷,蒸发至约 0.5ml,转移入样品瓶,氮气吹扫干,用少量正壬烷溶解,加入一定量五氯甲苯,供气相色谱-质谱分析。

2 提取技术对测定结果的影响

气相色谱-质谱的分析结果表明索氏提取、超声波提取、固相流体热萃取和加速溶剂提取都能取得令人满意的结果,但超声波提取、固相流体热萃取和加速溶剂提取的分析结果要优于索氏提取的结果。尽管四种提取技术都有较高的回收率(>85%),但精确度略有差异,索氏提取技术的相对偏差变化幅度较大,提取 PCB180 时,相对偏差最小(2.7%),但提取 PCB101 的相对偏差却为 14.8%;超声波提取 PCB118 时偏差高达 23.6%,这表明应用索氏提取和超声波提取技术只适用于提取绝大部分多氯联苯类有机物。固相流体热萃取和加速溶剂提取技术的重现性好(相对偏差较低),这可能是由于在高温高压下提取溶剂可以充分与样品反应,而且仪器较高的自动化可以消除人为操作误差的影响,研究表明,这两种技术应用前景较好。

1) 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410805)和德国 BMBF 国际合作项目(Project CHN 01/103)。

3 四种提取技术的优劣性

索氏提取利用虹吸原理，保持提取溶剂与提取样品充分反应，因而消除了振荡提取中的传质不平衡，其设备花费低、提取样品范围广、且易于操作，迄今仍被广泛应用。但索氏提取技术需要较长提取时间（> 18h），受提取物干扰影响较大，提取过程需要消耗大量溶剂，大量的提取溶剂不仅花费高而且对环境造成新的污染，因而此技术不宜于批量处理样品。

超声波提取的优点是回收率好，适用样品范围广，它以水相作为能量的传递介质，在 45—120min 内可以完成提取样品。尽管样品提取时间较短，但提取结束后仍需要进一步离心分离有机相，因而增加了人为误差的影响。在批量处理样品时，它仍需要消耗大量时间。

固相流体热萃取和加速溶剂提取的自动化程度高（程序控制温度升降、提取次数等），提取结果优于索氏提取和超声波提取（表 1）。这两种提取技术的回收率高，结果重现性好。特别是加速溶剂提取技术，在高温、高压下溶剂与样品作用，因而可以在较短提取时间内得到较高的分析结果，该技术节省溶剂，适于批量处理样品，但仪器花费高。

表 1 不同萃取方法的回收率($n=4$)

多氯联苯 标样	索氏提取		超声波提取		固相流体热萃取		加速溶剂提取	
	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %
PCB 28	85.0	7.7	92.2	7.7	89.1	12.1	99.0	8.8
PCB 52	91.9	7.8	87.2	8.2	89.3	1.0	98.7	1.3
PCB 101	85.3	5.0	86.9	6.8	95.0	1.8	90.3	1.3
PCB 118	85.3	11.3	92.6	5.4	94.7	7.4	88.9	0.8
PCB 138	89.3	16.9	102.1	5.8	86.7	2.6	88.3	1.3
PCB 153	89.8	24.5	88.7	6.1	93.9	0.4	96.8	0.4
PCB 180	91.6	44.7	85.1	7.8	98.6	3.4	101.8	5.9

注：RSD 为相对标准偏差。

4 小结

索氏提取、超声波提取、固相流体热萃取和加速溶剂提取都具有测定简便、方法灵敏的特点。但每种提取技术具有各自的优缺点，固相流体热萃取和加速溶剂提取需要昂贵的仪器才能完成，索氏提取耗时且需要大量溶剂，超声波提取尽管受人为误差的影响，但在较短时间内能得到较高的回收率，不失为一种经济型提取方法。

郎印海¹⁾ 蒋新¹⁾ D. Martens²⁾ 王代长¹⁾ 王芳¹⁾ 供稿

1) 中国科学院南京土壤研究所，南京，210008

2) 德国国家环境与健康中心生态化学研究所，慕尼黑，85764