



戴安 (DIONEX) 园地

## 用加速溶剂萃取 (ASE) 技术选择性 提取鱼肉组织中的 PCBs

(符合 U. S. EPA 方法 3545 要求)

加速溶剂萃取是新型的萃取技术, 可以显著简化样品前处理过程. 用泵抽取溶剂到装有样品的萃取池中, 而后加热加压. 萃取数分钟后, 萃取液从加热池中转移到标准收集瓶, 以待净化和分析. 整个过程都是全自动而且萃取几分钟即可完成, 从而使萃取更快速, 方便且溶剂消耗量少.

色谱法分析鱼肉组织以及鱼肉匀浆萃取液中包含的 PCB 污染物可能会有共萃取的脂肪干扰. 标准的萃取程序在分析前要采取一定的清洗步骤以除去此类样品中共萃取的脂肪. 这些清洗程序包括体积排斥色谱法和酸处理. 这些程序增加了样品前处理时间的同时也增加样品分析物损失的可能性. 用 ASE 选择性萃取程序可替代现有萃取方法.

本应用文献得到的数据表明采用 ASE 系统选择合适的溶剂以及在萃取池里加入适当的吸附剂可以选择性萃取 PCB. 被污染鱼肉组织中 PCBs 回收率的测定结果表明使用 ASE 萃取在气相色谱分析前不需要进一步的清洗过程.

### 1 实验方法

**仪器** Dionex ASE200 加速溶剂萃取仪, 带 100 mL 22mL 或者 33mL 不锈钢萃取池; 分析天平; Dionex 萃取采集瓶 (40mL P/N 49465; 60mL P/N 49466); 纤维素滤膜 (P/N 49458); 气相色谱 (GC) 带电子俘获检测器 (ECD).

**ASE 萃取** 萃取溶剂: 正己烷; 池温: 100°C; 系统压力: 10 MPa 加热时间: 5 min 静态时间: 5 min 冲洗体积: 萃取池体积的 60%; 冲洗时间: 90 s 循环次数: 2 总的萃取时间: 17 min 溶剂: 丙酮/正己烷 (1:1, V/V).

**样品信息** 本研究所选的样品从加拿大国家研究委员会 (NRC-CNRC) 获得. NRC-CNRC 的特色是能提供一系列完整添加有机氯化物的研磨过的鱼基准物 (CARP-1). 参考物包含标定过的 14 种 PCB 同系物以及 9 种二氧芑化合物. 含水量大约为 85%, 脂肪的含量大约为 4%.

**样品制备** 样品的制备是通过在研钵中加入 3g 匀浆以及 15g 的硫酸钠用搅拌棒混合均匀. 考虑到样品的高含水量以及萃取溶剂的非极性性质, 完全干燥样品是必须的. 33mL 萃取池的装样顺序如下: 先在萃取池的出口处放入一片一次性的纤维素滤膜, 然后加入 5g 氧化铝 (酸性, Brockman activity I 60-325 目). 在装入氧化铝后, 加入第二片一次性纤维素滤膜. 氧化铝层的上面装入样品硫酸钠的混合物. 在萃取池装入萃取系统时应使池子处于垂直状态.

**步骤** 萃取后, 萃取液用 GC/ECD 分析及测定 (U. S. EPA 方法 8081). GC 分析前, 选择性萃取无须进一步净化. 分析方法是采用双柱气相色谱带电子俘获检测器. 萃取分析工作在 Salt Lake City, Utah 的 Mountain State Analytical Laboratory 完成. 报告的样品实验结果是以湿样品称量为基础.

### 2 结果与讨论

两组不同的匀浆组织分别平行萃取以及分析三次. 表 1 和表 2 列出了这些萃取的数据. 表中也列出了基准值以供参考.

为了比较, 第二组样品增加了另一组样品在同样的 ASE 萃取条件下非选择性萃取, 萃取溶剂为二氯甲烷/丙酮 (1/1, V/V). 萃取液过 2g 的硫酸钠; 溶剂置换为正己烷; 然后与同体积 (10mL) 的硫酸混合以除去脂肪. 采用这种方式净化的萃取液的分析过程等同采用选择性萃取的分析方法. 表 3 列出了这些萃取的结果.

图 1 是 ASE 系统使用正己烷为溶剂非选择性萃取以及 ASE 选择性萃取部分同一样品的色谱比较图. 如图 1 所示, 在萃取池的出口使用的氧化铝可以阻止脂肪或其它共萃取物流出, 共萃取物在色谱图上会干扰目标分析物的定量.

如表 1 和表 2 所示, 采用 ASE 选择性萃取可给出满意的结果, 而且消除了多余的净化过程例如硫酸处理或者体积排阻色谱. 采用 ASE 选择性萃取只有一个测量值低于以及两个测量值高于置信区间的 95% (表 1), 两个测量值低于以及一个测量值高于置信区间的 95% (表 2), 而使用传统的硫酸处理清洗过程, 有三个值低于以及一个值高于置信区间的 95% (表 3), 而且选择性萃取样品的精确度更优.

由于样品需要干燥以及萃取池氧化铝所占的体积, 选择性萃取样品量为 1-4g. 如果需要处理更大的样品量, 比如 10g 样品 (依据湿样品中分析物的含量) 那么应采用非选择性萃取. 这些样品应如前所述方法制备 (可以使用少量的硫酸钠), 根据所列萃取条件使用正己烷或者二氯甲烷/丙酮 (1/1) 为溶剂萃取. 在这种情况下, 脂肪会共萃取; 需应用标准萃取清洗过程以及溶剂置换. 干燥的样品无需任何预处理过程即可萃取, 然而样品与硫酸钠, 硅藻土以及沙混合可增加样品基体的渗透. 对于选择性萃取干燥的组织, 每克样品可与 2g 氧化铝混合 (样品中脂肪量愈高则需要氧化铝的量愈大).

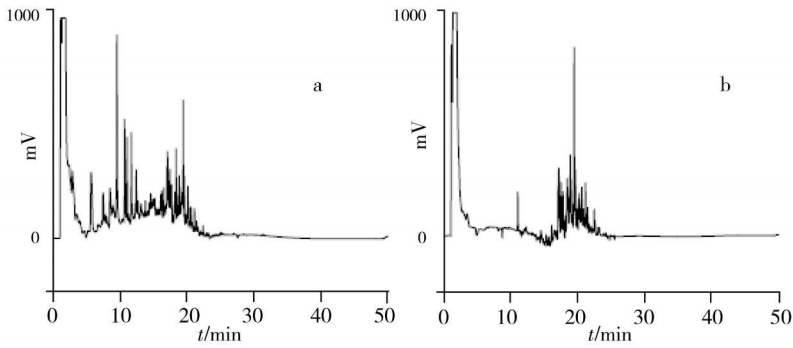


图 1 ASE从鱼肉组织非选择性萃取 (a)以及部分同一样品选择性萃取 (b)的色谱比较图

表 1 第一组: 采用 ASE 选择性萃取鱼肉组织 PCBs的回收率 ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

同系物	基准值*	萃取 1	萃取 2	萃取 3	平均值	标准偏差	RSD /%
52	124 ±32	100	107	99	102	4.4	4.3
101/90	124 ±37	101	103	100	101	1.5	1.5
105	54 ±24	121	128	125	126* *	2.1	1.7
118	132 ±60	107	109	107	108	1.2	1.1
138/163/164	102 ±23	48	48	48	48* *	0.0	N/A
153	83 ±39	48	48	48	48	0.0	N/A
170/190	22 ±8	30	31	31	31	0.58	1.9
180	46 ±14	65	62	64	64* *	1.5	2.4
187/182	36 ±16	30	30	30	30	0.0	N/A

\* 给出了 95% 置信区间的限值, \*\* 在 95% 置信区间外的值。(下同)

表 2 第二组: 采用 ASE 选择性萃取鱼肉组织 PCBs的回收率 ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

同系物	基准值*	萃取 1	萃取 2	萃取 3	平均值	标准偏差	RSD /%
52	124 ±32	99	104	97	100	3.6	3.6
101/90	124 ±37	93	100	93	95.3	4.0	4.2
105	54 ±24	119	127	121	122* *	4.2	3.4
118	132 ±60	97	105	108	103	5.7	4.8
138/163/164	102 ±23	41	44	40	42* *	2.1	5.0
153	83 ±39	41	44	40	42* *	2.1	5.0
170/190	22 ±8	28	31	28	29	1.7	3.4
180	46 ±14	54	57	54	55	1.7	3.1
187/182	36 ±16	35	38	35	36	1.7	4.7

表 3 第二组: 采用 ASE非选择性萃取鱼肉组织 PCBs的回收率 ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

同系物	基准值*	萃取 1	萃取 2	萃取 3	平均值	标准偏差	RSD /%
52	124 ±32	99	101	100	100	1.0	1.0
101/90	124 ±37	145	138	134	139	5.6	4.0
105	54 ±24	114	119	118	117* *	2.6	2.2
118	132 ±60	69	94	92	85	14	17
138/163/164	102 ±23	54	37	37	43* *	9.8	23
153	83 ±39	54	37	37	43* *	9.8	23
170/190	22 ±8	42	ND	ND	14* *	24	171
180	46 ±14	64	58	57	60	3.8	6.4
187/182	36 ±16	ND	39	47	29	25.1	87

### 3 结论

使用 ASE 以及在萃取池里加入合适的溶剂和吸附剂可进行选择性萃取。用 ASE 技术选择性萃取鱼肉组织中的 PCB 污染物可给出满意的结果而且无需额外的清洗步骤,并可同时减少样品前处理时间和分析物损失。