

环境样品中有机物分析的前处理技术

尹卫萍, 陈素兰

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210029)

摘要:综述了顶空法、吹脱-捕集法、固相萃取、微波萃取、超临界流体萃取技术在环境样品前处理中的应用现状, 并比较了这几种样品处理方法的优缺点。

关键词:环境样品; 有机物; 前处理; 顶空法; 吹脱-捕集法; 固相萃取法; 微波萃取法; 超临界流体萃取

中图分类号: X132 **文献标识码:** A

环境样品基体复杂, 待测物浓度低, 不同物质以多相非均一态存在, 因此要获得数据准确、重现性好的分析结果, 样品前处理是重要环节, 而且往往是样品分析成败的关键, 这一点在有机物分析中尤为重要。为此, 探索快速、高效、简便、易自动化的样品前处理方法已成为当今环境分析的重要研究方向之一。本文将介绍几种目前使用较多的环境样品有机物分析的前处理技术。

1 样品的预处理

样品预处理方法较多, 根据被测物的不同状态、不同极性、不同挥发性可采用不同的方法。目前常用的有: 顶空法(HS)、吹脱-捕集法(PT)、溶剂萃取法(SE)、固相萃取法(SPE)、微波萃取法(MAE)、超临界流体萃取法(SFE)。

1.1 顶空法和吹脱-捕集法

顶空法和吹脱-捕集法适于富集低分子量、易挥发的有机物, 样品富集后可进入气相色谱仪检测。顶空法在我国、日本和欧洲应用普遍, 美国则多用吹脱-捕集法。与HS法相比, PT法具有取样量少、检测范围广的优点, 该法可吹脱-捕集到沸点低于200℃的大部分有机物并全部导入气相色谱仪测定, 大大提高了检测的灵敏度^[1,2]。近年来采用的柱头冷凝和界面冷凝技术^[3,4]使PT法的灵敏度又有新的提高。因PT法需专用装置, 技术要求高, 目前在我国的使用受到限制。

1.2 固相萃取法

富集水中中等挥发性和难挥发性有机物的方法

一般为溶剂萃取和固相萃取, 样品富集后可由气相色谱、高压液相色谱和GC-MS检测。目前, 应用更多的是SPE法, 它是由液固萃取和柱液相色谱技术相结合发展起来的, 现在在很多情况下已取代了传统的液-液萃取法(LLE)。市场上可买到各种构型的SPE产品, 最普遍使用的是SPE柱(cartridge)。此外还有SPE盘(disk)和固相微量萃取(Solid phase microextraction, SPME)等形式。SPME是在固相萃取基础上发展起来的, 1989年由加拿大Waterloo大学的J. Pawliszyn等人^[5]首次提出。SPME法不是将待测物全部分离出来, 而是通过样品与固相涂层之间的平衡来达到分离目的。将涂渍了聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[6]或聚丙烯酸脂(PA)^[7]的熔融石英光导纤维浸入样品中, 样品中的待测物通过扩散原理被吸附在PDMS或PA上, 当吸附达到平衡后将石英光导纤维导入气相色谱仪的进样室, 待测物受热挥发随载气进入色谱系统, 分离测定, 吸附量与样品中待测物的原始浓度成正比关系。不同的待测物要选择不同类型的吸附涂层, 如: BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)和PAHs(多环芳烃)选用PDMS涂层(非极性), 酚类及其衍生物农药等物质选用PA涂层(极性)。涂层厚度根据需要调节, 薄膜越厚固相吸附量越大, 可提高检测灵敏度, 但薄膜太厚则挥发性有机物进入固相层达到平衡的时间越长, 分析速度则越慢。SPME有两种操作方法: 直接固相萃取法(D-

收稿日期: 2001-02-03; 编辑: 李卉

作者简介: 尹卫萍(1967—), 女, 江苏连云港人, 江苏省环境监测中心工程师。

SPME)和顶空固相萃取法(HS-SPME)。D-SPME是将涂渍了PDMS和PA涂层的石英光导纤维直接插入样品中,对靶化合物进行萃取,适用于气体、液体机制样品的分析;HS-SPME是将表面涂渍了PDMS或PA涂层的石英光导纤维置于样品的顶端空间萃取,不与样品直接接触,就气相中的待测物与涂层平衡分配而开发的一种顶空固相萃取技术,适合任何基质的样品,包括大气、水、废水、泥土、土壤中挥发和半挥发性有机物的分析,甚至在温度较低时也能得到检测限低于 10^{-9} [8]的满意结果。近年来,SPME也已应用于对水中非挥发性有机物、有机金属化合物的测定[9,10]。

随着固相新涂层的不断推出,如离子交换涂层(无机物萃取)及生物亲和力涂层(生物样品萃取),固相萃取的应用范围将日益扩大。

1.3 微波萃取法

微波萃取主要用于固体样品的处理,它是在密闭容器中用微波加热样品及有机溶剂,将待测有机物组分从样品基体中提取出来的一种方法。该方法是由密闭容器中酸消解样品和液固萃取有机物两种技术组合演变而来的,能在短时间内完成多种组分的萃取,溶剂的用量少,结果重现性好。由于在密闭容器中,被提取样品与溶剂直接接触,只要容器能承受得了压力,就可以通过改变溶剂的混合比而在高压下将温度升得很高,使待提取物的溶解度增大,从而获得高提取率。与索氏提取法、溶剂振摇法、超声波法相比,微波萃取耗时少,溶剂用量小而萃取率高。1986年Ganzler首次发表了用微波进行溶剂萃

取的文章,探索了从土壤、种子、食物、饲料中提取各类化合物。Onnska等试用多种溶剂从泥渣中提取有机氯农药残留,效果很好。他们用微波萃取技术从水样中提取多氯联苯,回收率在64.7%~85.5%。微波萃取应用的部分实例见表1。最近,何小青等通过微波碱解有机氯的同时萃取富集多氯联苯,消除土壤样品多氯联苯测定中有机氯农药的干扰[11]。

1.4 超临界流体萃取法

采用吸附-解析方法制备气体样品均有加热解析过程,会破坏热敏性物质,因此,近年来超临界萃取技术迅速发展了起来。超临界流体萃取法利用超临界流体在临界压力和临界温度附近具有的特殊性能作为溶剂,从液体和固体中萃取出特定成分,以达到某种分离目的。常用的超临界流体有:CO₂、NH₃、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷和水等。在制备过程中,一般均采用CO₂,特别适于处理烃类及非极性酯化合物,如醚、酯和酮等。但是,如果样品分子中含有极性基团,则需要在体系中添加调节剂,以增加对极性物质的溶解能力。

利用SFE法已成功分离出许多环境气体样品中的有机物,详见表2。

SFE法还能快速、高效地从固体样品中分离出待测物,在环境固体样品的制备中大显身手。Berdeaux等使用SFE法萃取存在于土壤样品中的磺酰脲类除草剂;也有报道使用SFE法从底泥中萃取S-三嗪类除草剂,从土壤和底泥样品中分离多氯联苯(PCBs);通过生成金属螯合物SFE法还可用于重金属离子的直接萃取。

表1 微波萃取法应用实例

样品类型	分析物	分析方法	溶剂	溶剂量 (mL)	样品量 (g)	萃取时间	
						MAE(min)	常规(h)
土壤	污染物	GC-MS	丙酮:己烷(1:1)	30	5	20	16~24
海洋沉积物	多环芳烃	HPLC	二氯甲烷	30	1	15	16
污泥	多环芳烃	HPLC	丙酮:石油醚(1:1)	25	5	15	0.5
土壤	石油烃类	重量法	丙酮:己烷(1:1)	30	5	30	7
土	总芳烃	GC	丙酮:己烷(1:1)	30	5	20	1
土	总芳烃	重量法	丙酮:己烷(1:1)	30	5	30	7
聚丙烯	总提取物	重量法	丙酮:己烷(4:1)	30	2	30	4
土-ERA QC标准	总芳烃	GC	丙酮:二氯甲烷(1:1)	30	5	15	1

表2 环境气体样品中经SFE法分离出的有机物

气体样品来源	有机萃取物	超临界流体	参考文献
大气	PHAs、烷烃等	CO ₂	[12]
汽车尾气	烷烃、苯、PAHs、oxy-PAH	CO ₂	[13]
柴油机尾气	PAHs	CO ₂	[13]
大气溶胶	伯醇	CO ₂	[14]
香烟烟雾	尼古丁	CO ₂	[14]
木柴燃烟	邻甲氧基苯酚, 香草醛 9-芴酮	CO ₂	[14]

2 几种处理方法的比较

和传统的液-液萃取法相比, SPME、MAE、SFE

表3 几种萃取方法的比较

萃取方法	检测限	RSD (%)	溶剂用量(mL)	萃取时间(min)	费用	操作
液-液萃取	ng/L	5~50	1 000	> 60	高	麻烦
固相萃取	ng/L	7~15	< 100	30	高	较简便
固相微萃取	ng/L	< 1~12	0	3~15	低	简便
超临界流体萃取	μg/L	10	少量	60	高	复杂
微波萃取	μg/L	1~10	少量	< 30	中	简便
顶空	mg/L	—	0	30	低	简便
吹气溶出和冷凝	μg/L	1~30	0	30	高	复杂
加热溶出和冷凝	ng/L	3~20	0	120	高	复杂

参考文献:

- [1] 赵月朝. 吹脱-捕集气相色谱法测定水中挥发性有机物研究[J]. 卫生研究, 1994, 13(8): 19.
- [2] BUSZKA P M. Determination of nanogram per litre concentrations of volatile organic compounds in water by capillary gas chromatography and selected ion monitoring mass spectrometry and its use to define ground water flow directions in Edwards aquifer, Texas[J]. Anal. Chem., 1995, 67(20): 3659.
- [3] LOUIS LEPINE, JEAN-FRANCOIS A. Part-per-trillion determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography with electron capture detection[J]. Anal. Chem., 1992, 64(7): 810.
- [4] MASAO IJIMA, YO J H, NORIHIDE N. Survey of 17 kinds volatile organic chlorinated compounds contents in mineral water with GC/MS[J]. J. Food Hyg. Soc. Japan, 1992, 33(5): 467.
- [5] BELARDI R G, PAULISZYN J. The application of chemical-ly modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J]. Water Pollution J. Can., 1989, 24: 179-191.
- [6] ARTHUR C, KILLAM L, MOTLAGH S, et al. Analysis of substituted benzene compounds in ground water using solid phase microextraction[J]. Environ. Sci. Technol., 1992, 26: 979-983.
- [7] ZHANG Z, YANG M J, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction, a solvent-free alternative for sample preparation[J]. Anal. Chem., 1994, 66(17): 844A-854A.
- [8] IVASSEAU C, CAUDE M. Comparison of online SPME-HPLC and SPME-GC for microcontaminants in water[J]. Chromatographia, 1995, 41(7/8): 82-83.
- [9] BODY-BOLAND A A, PAWLISZYN J. Solid-phase microextraction with high-performance liquid chromatography for the determination of alkylphenol ethoxylate surfactant in water[J]. Anal. Chem., 1996, 68: 1521-1529.
- [10] 刘稷燕, 江桂斌. 固相微萃取技术及其在有机锡和有机汞分析中的应用[J]. 分析化学, 1999, 808(1/2): 257-263.

等方法都不需要使用大量有毒溶剂, 避免了吸附剂孔道易堵塞的弊病, 提高了样品的回收率和检测灵敏度。表3对几种处理方法进行了简单的比较。

3 结束语

SPME、MAE、SFE等预处理技术, 实现了样品的无溶剂或少溶剂处理, 大大缩短了预处理时间, 降低了分析成本, 减少了对人体的危害, 已被广大分析者使用。进一步研究这些技术与其他分析仪器的联用, 对减少误差、提高方法的精度以及实现分析的自动化等将有着广泛的发展前景。

- [11] 何小青,李攻科,熊国华等.微波碱解法消除土壤样品多氯联苯测定中有机氯农药的干扰[J].分析化学,2000,28(1):26-30.
- [12] 高连存,张春阳,崔兆杰等.大气有机污染的吸附和富集—超临界流体萃取—色质联用分析[J].环境化学,1997,16(3),284-289.
- [13] HAWTHORNE S B. Extraction and recovery of organic pollutants from environmental solids and Tennax - GC using supercritical CO₂[J]. J. Chromatogr. Sci, 1986,24:258.
- [14] HANSEN K J. Supercritical fluid extraction-gas chromatographic analysis of organic compounds in atmospheric aerosols [J]. Anal. Chem., 1995,67:3541-3549.

Pretreatment of Environmental Samples for the Analysis of Organics

YIN Wei-ping, CHEN Su-lan

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210029, China)

Abstract: Headspace, purge and trap, solid facies and microwave extractions, super-critical fluid extraction technologies and their present application status in the pretreatment of environmental samples are summarized in the text. And the advantages and disadvantages of the above methods in treating the samples are compared.

Keywords: Environmental samples; Organics; Pretreatment; Headspace; Purge and trap; Solid-facies extraction; Microwave extraction; Super-critical fluid extraction

(项长兴)