

气相色谱测定沉积物中多氯联苯的样品处理分析

刘 佳 (杭州普洛赛斯检测科技有限公司, 浙江 杭州 311200)

摘 要: 在当前的社会背景下, 环境保护工作变得更加重要, 已经引起了社会各界的广泛关注。国家环境保护总局发布了有关环境保护的标准和通知, 向国家环境分析测试中心下达了标准编制任务。任务下达之后, 国家环境分析测试中心成立了标准编制组。编制组成员根据环境保护部门颁布的准则, 及时查阅了国内外相关资料, 拟定了标准方案的修订原则及技术路线, 并且开展了实验测试工作。本文就气相色谱测定沉积物中多氯联苯的样品处理进行相关的分析和探讨。

关键词: 气相色谱测定; 沉积物; 多氯联苯样品处理; 分析探讨

0 引言

在对沉积物中的多氯联苯含量进行测定的过程中, 可以选用气相色谱测定方法, 需要严格按照实验的要求, 选用合适的样品, 并且做好样品的处理工作, 要对标准方法的各项技术参数进行明确。在进行测定方法应用的过程中, 要对样品预处理方法的精密度、准确度及检出限等参数进行全面的提取。通过组织专家开题论证, 确定标准制定的技术路线。

目前国内外在对环境中的多氯联苯进行测定时, 主要存在气相色谱法和气相色谱-串联质谱法等。美国在对土壤中的有机氯农药进行分析时, 技术方法更加成熟^[1]。

1 气相色谱测定沉积物中多氯联苯的样品处理材料与方法

多氯联苯是一种典型的持久性的有机污染物, 主要作用于电力、电磁和液压等设备, 可以用其制作绝缘油以及无碳复写纸等产品。这种物质的理化性质比较稳定, 广泛存在于食物和土壤中, 可以被植物和水生生物吸收, 并且通过生物链传递。因为这种物质的亲脂性比较强, 难以对其进行降解, 且具有高富集的特征。进入人体之后不仅存在一定的毒性, 而且具备致癌的性能, 会导致人体的肝损伤, 还会增加白细胞。也可以通过母体传递给胎儿, 导致胎儿出现畸形等病症, 对人体健康存在巨大的危害^[2]。

因为多氯联苯属于高毒性的化学产品, 各个国家已经普遍减少了这种物质的使用量。我国海洋沉积物中的多氯联苯测定, 采用了索氏提取器, 对样品进行提取, 通过佛罗里土层析柱方法进行净化处理, 微型活性炭层析柱方法进行分离处理, 采用填充色谱柱技术, 对各个组分进行分离。

这种方法在应用时, 会耗费大量的人力物力资源, 且处理时间比较长, 层析柱和色谱柱填充技术的用量难度比较大。可以根据现有的实验仪器, 对密闭微波提取、超声波提取以及索氏提取技术的应用效率进行比较。建

立密闭微波萃取-Florisil 小柱净化-气相色谱测定分析方法, 这种在应用时, 不仅缩短了样品的前处理时间, 且最终的测定准确度和精确度, 都得到了一定程度的提高, 能够初步满足测定的要求^[3]。

1.1 主要试剂

正己烷中多氯联苯标准物质由国家海洋环境监测中心配置, 主要存在 10 组分混合标准样, 各组分标称值 1.0mg/L, 将其放置到 4℃ 的环境中保存。标准工作溶液, 需要根据测定的需要, 取标准品放置室温, 以正己烷稀释至适当的浓度, 将其放置到 4℃ 的环境中保存。正己烷: 色谱纯, 丙酮: 色谱纯, 浓硫酸: 优级纯, 无水硫酸钠: 优质纯。600℃ 灼烧 6h, 冷却后储存到干燥器中, 取出备用铜粉 200 目, 纯度 99.8%, 沉积物标准品: 近海海洋沉积物成分分析标准物质, 国家海洋局第二海洋研究所制^[4]。

1.2 主要仪器设备

安捷伦 GC7890B 的气相色谱仪器, 附电子捕获检测器、自动进样器, 索氏提取仪, 超声波清洗仪, marsx 微波萃取消解仪, 台式离心机, 旋转蒸发仪, 氮吹浓缩仪, spe 固相萃取装置^[5]。

1.3 实验方法

在进行样品采集与配置时, 需要用抓斗式采泥器对养殖区沉积物表层的样品进行全面的采集, 将其放置到 500mL 的磨口广口瓶中, 放入实验室的冰箱中进行冷藏, 样品放置于白糖瓷盘中进行摊平处理, 自然风干之后, 对其中存在的砾石和颗粒比较大的动植物残骸进行剔除, 选用陶瓷研钵对其进行手工研磨之后, 过 80 目的金属筛, 将其充分混匀之后, 装入棕色玻璃瓶备用^[6]。

在进行提取的过程中, 可以选用密闭微波萃取方法, 要准确称取 5.0g 的沉积物样品和无水硫酸钠, 将其充分混合均匀之后, 放置于萃取罐中, 加入 25mL 的丙酮-正己烷 (1:1), 在 115℃ 的条件下萃取 20min, 放入室温环境中进行备用, 过滤之后装入存在 0.5g 铜粉的 60mL 梨形分液漏斗中。选用 5mL 的正己烷冲洗萃取罐

两次之后,振摇分液漏斗 10min。加入 5.0g 的无水硫酸钠,收集正己烷,将其放置到 150mL 的具塞鸡心瓶中,选用 5mL 的正己烷淋洗两次^[7]。

在进行超声波萃取技术应用的过程中,需要准确称取 5.0g 的沉积物样品,与 5.0g 的无水硫酸钠混合均匀之后,放置于具塞三角瓶中。加入 40mL 的正己烷-丙酮(1:1),浸泡 12h 之后,超声提取 40min。将上清液过滤到 150mL 的梨形分液漏斗中,用 20mL 的正己烷,重复提取三次之后,合并提取液,加入 0.5g 的铜粉振摇,10min 后停止。加入 5.0g 的无水硫酸钠,收集 150mL 的正己烷,放置于具塞鸡心瓶中,选用 5mL 的正己烷淋洗两次^[8]。

在进行索氏提取技术应用时,需要准确称取 5.0g 的沉积物样品,将其与 5.0g 的无水硫酸钠混合均匀之后,装入预先已经用正己烷处理过的圆形滤纸筒中,放入索氏提取器内,加入 80mL 的正己烷-丙酮(1:1)。在 60℃ 的水浴中,回流提取 8h,冷却到室温后过滤,将其装入含有 0.5g 铜粉的 150mL 梨形分液漏斗中。选用 5mL 的正己烷淋洗两次,振摇分液漏斗 10min 后,加入 5.0g 的无水硫酸钠。收集 150mL 的正己烷,放置于具塞鸡心瓶中,选用 5mL 的正己烷淋洗两次^[9]。

2 气相色谱测定沉积物中多氯联苯的样品处理结果与讨论

选取 5.0g 的沉积物标准品,加入多氯联苯标准溶液 10.0μL,多氯联苯各个组分加标皆为 2.0ng/g。分别选用密闭微波萃取技术和超声波萃取技术以及索氏萃取技术提取样品,经过净化之后,选用气相色谱仪器进行定量分析。在进行这种提取方法应用的过程中,10 种组分的平均回收率分别为 82.1%~96.2%,71.4%~86.4%,77.4%~98.5%。相对标准偏差分别为 1.09%~5.43%,2.46%~7.19%,1.29%~5.93%。在对平均回收率以及相对标准偏差进行分析时可以发现,密闭微波萃取技术在应用时效果更好,且这项技术的操作形式比较简单,可以节约测定的时间,能够减少溶剂的用量,具备更高的提取效率,可以将其作用于适宜的批量样品处理中。相关技术在应用时,可以减少对环境的二次污染^[10-11]。

3 结语

综上所述,目前在对沉积物中的多氯联苯含量进行测定的过程中,可以选用密闭微波萃取和超声波萃取以及索氏萃取等方法。

实验结果表明,这三种方法在进行样品提取时,效果相差并不大。

在对技术的应用形式和测定结果进行比较时可以发现,密闭微波萃取技术在应用时,花费的时间比较短,溶剂的用量更少,且技术的自动化应用水平比较高。可以在现有技术的基础上,对其进行优化和完善,并且对

技术进行大力的推广使用,促进测定工作进行更好的发展。

参考文献:

- [1] 彭婕,陈建武,甘金华,居小倩,伍刚,何力.气相色谱-串联质谱法同时测定水体和底泥中多氯联苯及有机氯农药残留[J].环境化学,2020,39(08):2307-2316.
- [2] 刘星,孙禾琳,蒋培宇,王卫平,姚子伟.加速溶剂萃取-同位素内标-气相色谱三重四极杆质谱仪检测海洋沉积物中 28 种多氯联苯[J].环境化学,2020,39(07):2029-2033.
- [3] 江丰,余婷婷,李珉,荣茂,韩莉,宋哲,朱晓玲.加速溶剂萃取同步净化-同位素内标-气相色谱-高分辨质谱测定水产品中 32 种多氯联苯[J].色谱,2020,38(07):853-860.
- [4] 黄秋研,邱启东,慕艳,陈卫强,李聪.高分辨气相色谱-高分辨质谱法同时测定生活用纸制品中的二噁英及其类似物的含量[J].造纸科学与技术,2020,39(02):1-7.
- [5] 吕爱娟,时磊,沈小明,刘娇,蔡小虎.索氏提取-全二维气相色谱法测定化工区江滩沉积物中 20 种有机氯农药和 7 种多氯联苯的含量[J].理化检验(化学分册),2020,56(01):20-25.
- [6] 刘腾飞,杨代凤,范君,毛健,孙灵湘,董明辉.羧基化多壁碳纳米管净化-气相色谱/质谱联用技术测定土壤中 18 种多氯联苯[J].分析科学学报,2019,35(04):467-473.
- [7] 阮小娇,盛华栋,周玮,邢峰,徐腾洋.固相萃取净化-气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定奶粉中多氯联苯和邻苯二甲酸酯[J].质谱学报,2020,41(03):278-289.
- [8] 朱芸,李世刚,周圆,于雅东.加速溶剂萃取-气相色谱质谱法同时测定土壤及沉积物中 34 种有机氯农药及 18 种多氯联苯类化合物[J].环境监控与预警,2019,11(03):30-35.
- [9] 王颖,边照阳,李中皓,杨飞,刘珊珊,邓惠敏,范子彦,唐纲岭.改进的 QuEChERS-气相色谱质谱联用测定烟用接装纸中的邻苯二甲酸酯和多氯联苯[J].分析试验室,2019,38(04):459-464.
- [10] 田丙正,张付海,张敏,胡雅琴,赵彬,王鑫.加速溶剂萃取和净化-气相色谱/三重四极杆串联质谱法测定水体沉积物中多氯联苯[J].分析试验室,2017,36(07):785-789.
- [11] 朱国华,巩宏平,邵科,高丹,周欣,王玲,刘劲松.高分辨气相色谱-质谱法同时测定土壤及沉积物中二噁英、溴代二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚[J].环境化学,2014,33(01):74-80.