

戴安 (DIONEX) 园地

用加速溶剂萃取 (ASE) 技术
提取土壤中的烃类污染物

据报道, 在世界范围内均有发现烃类燃料的地下储油罐泄漏. 而地下储油罐泄露的汽油, 柴油或者其它燃料会污染周围的土壤. 截至 1992 年受监控的地下储油罐仅有 200 万吨, 但是还有约 300 万吨不在监控范围内, 通过检测土壤中烃类污染物的浓度来监测储油罐是否泄漏. 因此检测土壤中烃类污染物的浓度是非常重要的分析手段.

在美国现有在分析前萃取土壤中烃类化合物的方法有 U. S. EPA 方法 3540(索氏)和 3550(超声). 类似的方法在全世界范围内广泛使用. 索氏萃取耗时(至少 4h), 且 10—30g 的样品需要 250m l 到 500m l 的溶剂. 超声萃取需要 150—500m l 溶剂而且耗人力, 因为每一样品都需要多次萃取和倾倒. 另外, 这两种方法均使用 CFG-113(氟利昂)作为萃取溶剂. 然而许多国家禁止使用氟氯烃, 所以需要开发替代标准萃取程序的方法.

加速溶剂萃取 (ASE) 是创新的样品处理技术, 其使用液态溶剂, 在加热加压下萃取以达到更快、更有效地从各类基质中萃取目标分析物. 与传统样品前处理技术相比, 采用 ASE 可以在短时间内, 使用最少量的溶剂萃取. 例如, ASE 萃取 10g 样品一般仅需 15m l 的溶剂, 在 15m in 内即可完成. 实验结果表明, ASE 萃取固体和半固体样品中大部分 RCRA(资源保护和恢复法)列表中分析物的结果与现有萃取技术例如索氏和自动索氏相当. ASE 符合 U. S. EPA 方法 3545(加压溶液萃取)的要求. 3545 方法适用的分析物包括半挥发性物质 (BNAs), 有机氯, 有机磷杀虫剂 (OCPs 和 OPPs), 多氯联苯 (PCBs) 和氯代杀虫剂.

本文总结了采用 ASE 从土壤样品萃取柴油, 汽油 (BTEX) 和石油总烃 (TPH) 的实验结果.

1 样品萃取条件

干燥样品 (含水量少于 40%, W t): 样品量: 3—20g 溶剂: 全氯乙烯 (PCE, IR 测定), 戊烷或正己烷 (GC 测定); 温度: 100℃; 压力: 10.3MPa (1500psi); 静态时间: 5m in; 冲洗体积: 60%; N₂吹扫时间: 60s 循环次数: 1 次湿样 (含水量大于 40%, W t): 样品量: 3—20g, 与 Na₂SO₄或硅藻土 (1: 1, V/V) 混合干燥; 溶剂: 全氯乙烯 (IR), 正己烷/丙酮 (1: 1, V/V) (GC); 温度: 200℃; 压力: 10.3MPa (1500psi); 静态时间: 5m in; 冲洗体积: 60%; N₂吹扫时间: 60s 循环次数: 1 次

如果样品粘土含量高, 应平行萃取 2 次. 分析前将两次萃取液混合并摇匀.

2 定量分析

土壤萃取液中烃化物的定性定量分析是通过红外 (IR) 或者气相色谱 (GC). 石油总烃含量测定等同采用 U. S. EPA 方法 8440. 萃取后, 萃取液依次用硫酸钠、硅胶处理以除去水分和极性物质. 部分萃取液用 IR 分析仪分析. 通过测定用全氯乙烯按一定比例稀释氯苯、异辛烷以及 N-十六烷混合的储备液 (2: 3: 3, V/V) 得到三点校正的标准曲线计算 TPH 值.

仪器: Dionex ASE200, 带 11m l 或 22m l 不锈钢萃取池 / 气相色谱带火焰检测器 (GC-FID) / 分析天平 红外光谱 (IR), 单波长或者 FTIR / Dionex 萃取采集瓶 (40m l P/N 49465 60m l P/N 49466).

GC 分析干燥或者湿润土壤样品萃取液中石油烃的条件如下: RTX-5 毛细管柱 (Restek, 30m × 0.25mm i.d., 膜厚 1μm); FID 温度: 310℃; 分流进样口温度: 250℃; 进样量: 0.5μl 分流比 50: 1 升温程序: 40℃ 保持 4m in 以 20℃ · m in⁻¹ 升到 265℃, 保持 10m in 峰面积的积分时间区为 0.8 到 17.0m in 定容到 5m l 后, 在样品瓶里加入内标物二十六烷酸.

ASE 萃取时加入含有挥发性化合物的标样如汽油馏分和低分子量柴油馏分 (1mg · ml⁻¹, 100μl) 的干净沙子以研究这些化合物的回收率. 采用 GC 定量, 色谱条件如下: RTX-5 毛细管柱; FID 和分流进样器温度为 310℃; 进样 5μl 升温程序: 40℃ 保持 4m in 以 8℃ · m in⁻¹ 升到 265℃, 保持 1m in 载气为氦气, 流速 30cm · s⁻¹. 萃取后在收集瓶里加入内标物苯乙醚. 同样的色谱条件用来测定加标有戊烷沙子的回收率.

3 结果与讨论

萃取的含 TPH 样品为从环境资源委员会获得的基准参考物. 含水量低于 10% 的粘土表层应充分研磨和细分. ERA 标定的 TPH 浓度范围为 120—2500mg · kg⁻¹. 采用 PCE 萃取, IR 分析的 85 个样品的质量范围为 4—8g. 平均回

收率为基准值的 103% . RSD 值为 2.7% .

同样空白土壤样品加标 2 号柴油 , 采用戊烷和正己烷为萃取溶剂 , GC 分析 . 选用戊烷为溶剂是因为它更易挥发 , 浓缩样品方便 . 戊烷为萃取液时 , 平均回收率为 99.7% , RSD 值为 0.47% ($n=3$) . 正己烷为溶剂时 , 平均回收率为 101% , RSD 值为 2.4% ($n=3$) .

实验中亦萃取加入混标的干净沙子以考察更易挥发化合物的回收率 . 萃取条件 : 萃取溶剂为二氯甲烷 , 萃取池的温度为 60℃ , 加热 5min 静置 5min , 压力为 10.3MPa 萃取 4 次 , 每一萃取液进样 2 次 (结果如表 1 所示) . 所有化合物甚至是更易挥发的 BTEX 化合物 (苯 , 甲苯 , 乙苯以及二甲苯) 都可能得到很好的回收率 . 在同样的萃取条件下 , 以戊烷为萃取溶剂 (36℃ bp) 的回收率为 90.1% , RSD 为 1.8% .

表 1 ASE 萃取沙子中加标挥发性化合物的回收率

化合物	平均回收率 /% ($n=4$)	RSD /%	化合物	平均回收率 /% ($n=4$)	RSD /%
苯	99.7	2.5	n -十一 (碳) 烷	99.5	0.9
甲苯	99.5	2.7	萘	99.9	1.7
乙苯	100.0	3.7	2 甲基萘	99.4	2.3
o -二甲苯	99.6	1.2	n -十四 (碳) 烷	99.0	2.2
n -壬烷	97.1	2.6	n -十五 (碳) 烷	97.2	3.0
n -癸烷	98.1	1.0			

同样的萃取条件下 , 干燥样品中烃类污染物的回收率不如湿润样品 , 特别是对于粘土含量高的样品 . 这可能是因为非极性溶剂穿透含水样品的能力低 . 提高萃取温度可以改善回收率 , 但是萃取不完全 . 采用极性溶剂 (如丙酮) 与非极性溶剂 (如正己烷) 的混合溶液为萃取溶剂 , 可得好的回收率 . 在 200℃ 下萃取 , 丙酮 / 正己烷 (1:1, V/V) 为溶剂 , 柴油的回收率为 97.0% , RSD 值为 2.2% .

采用 IR 分析时 , 不能通过加入极性有机溶剂以减弱疏水溶剂与湿润土壤的表面张力 , 这是由于极性溶剂会干扰分析 . 在此情况下 , 每一粘土样品应平行萃取两次 , 分析前将两次萃取液混合摇匀 .

环境实验室 (Quanterra Environmental Services North Canton, Ohio) 亦采用 ASE 萃取土壤样品中的 TPH . 萃取样品为按实验室规范制备的实际土壤样品 . 每一样品部分用 ASE 使用氟利昂 113 为溶剂过夜萃取 ; 部分样品使用 PCE 为溶剂萃取 (单通道温度为 200℃) . 图 1 比较了同一土壤样品分别用 ASE 萃取与用索氏萃取的实验结果 . 实线代表两个方法得到的结果 1:1 对应 ; 下划线代表数据偏差 $\pm 50\%$. 图中的数据表明用 ASE 萃取的结果往往高于用索氏萃取 (实线上方的数据点多于下方的数据点) . ASE 与索氏萃取的平均回收率比值为 120% . 此图亦说明 ASE (单次萃取) 萃取湿润的粘土样品结果一般低于索氏萃取 . 然而 , 如果同一粘土样品平行萃取两次 , 分析前将两次萃取液混匀 , ASE 得到的实验结果往往优于或者等同于索氏萃取得到的结果 (图 2) .

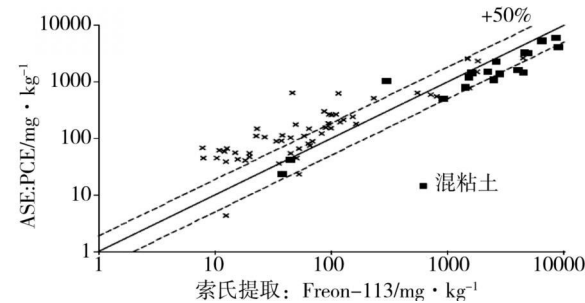


图 1 ASE 萃取和索氏萃取同一土壤样品的比较

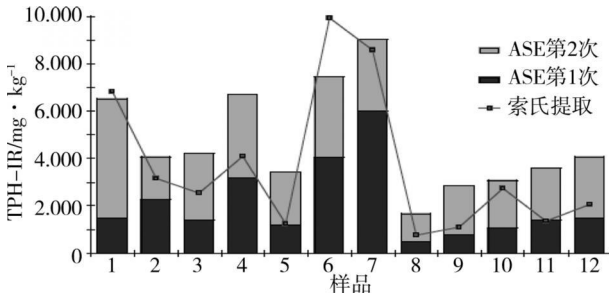


图 2 索氏萃取和 ASE 两次萃取的结果

如果样品粘土含量高应平行萃取两次 , 分析前将两次萃取液混匀 . 采用 33ml 萃取池 , 以正己烷 / 丙酮为溶剂萃取湿润样品 , 应将吹扫时间延长至 300s 以保证完全收集萃取液 .

加速溶剂萃取技术提取固体基质如土壤和泥浆中的烃类化合物等同于现有萃取方法 (索氏 , 自动索氏萃取以及超声萃取) . 与传统技术相比 , ASE 溶剂消耗更少 (10g 干燥样品的溶剂消耗量少于 15ml) , 萃取时间更短 (每样品少于 15min) . 从土壤中萃取烃类化合物的推荐条件如下 : 样品量 : 3—20g (如含水量大于 40% 应与 Na_2SO_4 或硅藻土 1:1 混合干燥 ; 溶剂 : 全氯乙烯 (IR 测定) , 正己烷 / 丙酮 (1:1, V/V) (GC 测定) ; 温度 : 200℃ ; 压力 : 10.3MPa (1500psi) ; 加热时间 : 9min ; 静态时间 : 5min ; 冲洗体积 : 60% ; 吹扫时间 : 60s .