

用全自动溶剂萃取仪测定沉积物中多氯联苯

参考文献: UNI EN 16167:2012; EPA 官方方法 1668C-2010



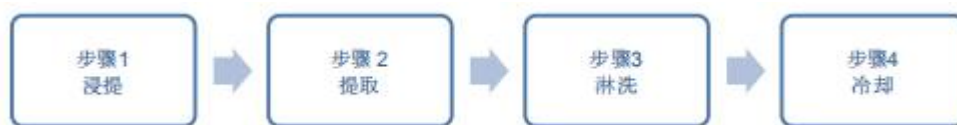
介绍

多氯联苯 (PCBs) 是一种非极性的有机氯物质，可溶于有机溶剂、油和脂肪中，具有耐高温、耐酸碱、蒸气压高、可长途运输等特点。这些化合物的分析已成为环境实验室的常规分析。尽管自上世纪 80 年代起，多氯联苯在意大利就被禁止使用，但多氯联苯是无处不在的污染物，被认为是持久性和生物累计性的，并被列入欧洲立法治理的优先物质清单。它们在不同的非生物基质（污泥，土壤，沉积物）和对二恶英类同源物具有限制性的生物基质中能被积极观测到。

实验过程

操作步骤

从标准物质中萃取测定 SER158 系列热溶剂萃取工艺可分为 4 个步骤，完全无人操作：



在浸提过程中，样品浸入沸腾的溶剂中。然后提取步骤自动降低溶剂的水平，使其低于萃取套筒。在淋洗过程中，冷凝溶剂流过样品并通过套筒完成萃取过程。最后一步是冷却含有萃取物的萃取杯。

样本

认可的标准物质：CNS329-“淡水沉积物中的多氯联苯及多溴二苯醚”

认可的标准物质：CRM961-“多氯联苯同类物-粘土”

认证的标准物质需经冻干处理，为提取做准备。

所需化学品及设备



萃取玻璃纤维套筒 33x80mm(代码: A00000313)

玻璃提取杯 ϕ 56x120mm(代码: A00000290)

Vaflon 密封件(代码: A00000288)

分析天平, 3 位小数

正己烷:丙酮溶剂(75:25), 用于农药残留分析

$^{13}\text{C}_{12}$ PCB111 和 $^{13}\text{C}_{12}$ PCB170 回收标准品和 P48-W-ES 内部标准品组合物, 由加拿大 Wellington 实验室提供

全自动脂肪萃取仪 VELP SER158/6

Trace1310 色谱-三重四极杆 TSQ 8000 EVO 质谱联用的 GCMS(美国 ThermoFisherScientific)

样品制备

用萃取套筒支架(代码: A00000312)安装萃取套筒。用药勺将 0.5g 样品放入 VELP 萃取套筒中。

玻璃萃取杯试剂制备

将内部标准溶剂加入萃取杯中。将萃取套筒放入萃取杯中。含有萃取套筒的萃取杯现在可以放置在 SER158 的超高速加热板上。

SER158 萃取程序

在控制面板选择“Analysis”, 选择方法 n° 25 “有机微污染物的 GC-MS 分析”。显示了如下参数:

-浸提时间:60 分钟
-提取时间:10 分钟
-淋洗时间:60 分钟
-回收时间:0 分钟

-冷却时间:4 分钟
-提取杯:标准 ϕ 56x120mm
-玻璃纤维套筒:33x80 毫米
-溶剂:正己烷:丙酮(75:25v/v), 100ml

关闭安全防护罩, 并使用自动溶剂分配系统 SolventXpress™ 分配溶剂, 以最大限度地减少与溶剂的接触, 确保操作人员的安全。

按下 START 开始萃取过程。

清理

在 40° C, 300-400mbar 的压力下, 通过蒸发系统将提取物浓缩至 1-2ml, 然后进行纯化。为避免气相色谱分析中的同源干扰, 通过活性炭分离非正取代的共面多氯联苯(PCB-126, -77, -81, -169)。净化提取通过多层玻璃柱(ϕ 1.5 厘米, H15 厘米)从底部装满了 2g 酸性二氧化硅, 2g 碱性二氧化硅和 2g 活化的 Florisil®。将该柱串联放置在包含活性炭的第二列 SUPELCLEANENVI-Carb™(Supelco)柱上。用 25 毫升正己烷(用于残留农药分析, Riedel-deHaen)对两根柱进行条件处理, 然后通过收集另外 25 毫升正己烷装载并洗脱萃取物。所收集的部分(F1)包含单邻位取代的 PCB(PCB-105、PCB-114、PCB-118、PCB-123、PCB-156、PCB-157、PCB-167、PCB-189 和“指示 PCB”-28、-52、-44、-101、-138、-153、-180)。

在加入 0.5mL 甲苯(用于残留分析的农药, Riedel-deHaen)并添加 2ng 回收标准后, 在温度为 50° C 的温和氮气流中将此馏分减少至 200 μ L 的体积。(惠灵顿实验室 RS-P48, 含有 $^{13}\text{C}_{12}$ PCB-70 同系物, -111 和-170), 以评估内标的回收率。最后将提取物转移到自动进样器小瓶中进行 GC-MS 分析。随后, 除去多层柱并用 15mL 甲苯洗脱活性炭。洗脱液(F2)含有共面 PCB(PCB-77, PCB-81, PCB-126, PCB-169)。



最后，在 50℃ 的温度下用氮气流将该部分减少至 50-100 μL 的体积，并在加入 2ng 回收标准 P48-RS 后转移到自动进样器小瓶中。

气相色谱分析

采用 GC-MS，Trace1310 气相色谱仪，三极四极质谱仪 TSQ 8000 EVO (ThermoFisher, USA) 在 SRM 模式下采集 (选择性反应监测)，对萃取物进行分析，如下表所示：

气相色谱仪		质谱仪	
注射器	PTV	萃取	SRM
注射类型	不分流	温度(°C)	300
时间 (min)	2	温度保持时间(°C)	300
体积	1 μL	时间(分钟)	0.1
柱温(°C)	60	转移速率(°C/min)	8
时间 (min)	0.1	最高温度(°C)	270
转移速率(°C/min)	8	清洗温度(°C)	300
最低温度(°C)	270	极性	+
清洗温度(°C)	300	电离	El, 70 eV
分析柱:	Supelco SLB-5ms 60m X 0.25mm X 0.25 μm	载气	Argon 6.0
载气	Elio 6.0	发射电流	50 μA
流量(mL/min)	1.3 mL/min		
等温 1 (°C)	60		
时间 1 (分钟)	1.5		
斜率流量(mL/min)	30		
等温 2 (°C)	210		
时间 2 (分钟)	0.1		
斜率流量(mL/min)	10		
等温 3 (°C)	15		

认证样本物质的结果

利用 SER158 中的 6 个萃取位置，除两个空白外，对淡水沉积物进行了 4 次 CNS329-认证后多氯联苯和多溴联苯醚的萃取。对每个同系物进行了内部标准的恢复率、参数浓度和相对标准偏差的计算。在空白区中没有发现可检测范围内的同系物；回收率在 84%~107%之间。所有获得的数值都在认证材料申报的置信范围内。

CNS329 “淡水沉积物中的 PCB 和 PBDE”

PCB 同系物	萃取仪 SER158/6		证书的数据		置信区间
	均值 (ng/g)	SD (SD, n=4) $\pm$	均值 (ng/g)	SD (SD, n=4) $\pm$	
PCB 52	257.2	11.3	230	29.6	195-265
PCB 180	112.9	6.3	104	34.5	68.8-138
PCB 153	148.7	4.3	133	26.1	110-155
PCB 138	233.4	14.9	226	4.99	220-231
PCB 118	192.3	13.4	175	26.1	149-201
PCB 101	414.5	28.2	390	99.6	291-489

CRM961 “黏土”

PCB 同系物	萃取仪 SER158/6		证书的数据		置信区间
	均值 (ng/g)	SD (SD, n=4) $\pm$	均值 (ng/g)	SD (SD, n=4) $\pm$	
PCB 52	100.3	1.5	85.9	18.2	67.8-104
PCB 180	127.9	6.4	116.0	11.6	105-128
PCB 153	143.7	3.0	137.0	18.5	120-154
PCB 138	146.8	3.7	130.0	22.8	108-153
PCB 118	184.7	9.9	173.0	19.9	154-191
PCB 101	115.9	0.9	106.0	11.0	95.2-116
PCB 81	175.5	24.7	205	35.8	171-238
PCB 77	197.1	44.4	23	31.5	197-249
PCB 126	201.3	32.3	213	26.6	188-238
PCB 189	245.5	43.5	247	60.2	184-309
PCB 167	206.8	36.0	236	43.7	194-279
PCB 123	158.3	28.4	170	24	147-194
PCB 114	159.6	33.3	183	28.9	153-213
PCB 105	137.2	28.1	147	18.5	130-164



结论

INSTDs 的平均回收率在参考标准物质所指示的规范 UNIEN16167 中可接受性的范围 (70–110%) 内, 此类型的分析方法中发现的样本材料的提纯在一个可接受的分析误差范围 ($\pm 30\%$, 平均误差 12%), 在此情况下便可得出从选择的基质中提取化合物的过程已完成。

使用 SER158 全自动脂肪测定仪进行热溶剂萃取 (Randall) 的优点:

- 比 Soxhlet 快 5 倍(热溶剂 vs. 冷溶剂)
- 不接触溶剂
- 参照欧洲官方方法
- 自动计算结果和存档的完全可追溯性

