

自动溶剂萃取法测定沉积物中多氯联苯（PCBS）含量

参考资料: UNI EN 16167:2012; EPA Official Method 1668C-2010

经由VELP Scientifica SER 158/6 溶剂自动萃取仪器检测 (Code S303A0380)

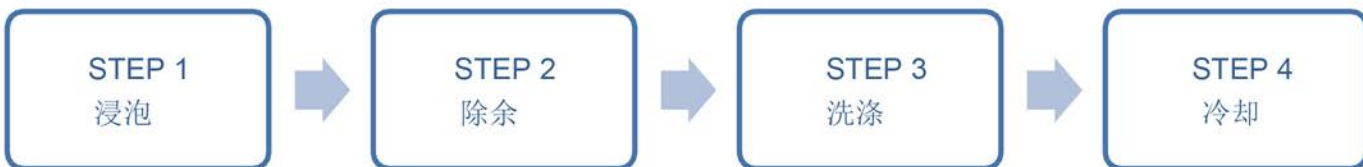


介绍

多氯联苯（多氯联苯）是非极性有机氯物质，可溶于有机溶剂，油和脂肪，具有高度耐高温，耐酸碱特性，蒸气气压高，可远距离运输。这些化合物的分析已成为环境实验室的常规分析。尽管它在意大利的使用自80年代以来被禁止，但多氯联苯被认为是随处可见的具有持久性和生物累积性的污染物，并列入欧洲立法制定的特殊物质名录。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。

认证样本物质的提取测定

用SER 158 系列仪器进行热溶剂萃取可以归纳为四步骤，全过程无需监管：



在浸泡过程中，将样品浸入沸腾的溶剂中。然后，除余步骤自动将溶剂水平降低至萃取**顶针**以下。在洗涤过程中，冷凝的溶剂流过样品并通过套管以完成萃取过程。最后一步是对含有萃取物的提取杯进行冷却。

样本

认证样本材料

CNS329 – “淡水沉积物中的多氯联苯和多溴二苯醚

认证样本材料

CRM961 – “PCB 同系物 - 粘土”

将认证的样本材料冻干，准备提取。

要求的化学物和设备

- 提取的玻璃纤维套管 (代码 A00000313)
- 提取玻璃杯 Ø 56x120mm (代码 A00000290)
- Vafion密封 (代码 A00000288)
- 正己烷：丙酮溶剂（75:25）用于农药残留分析
- 由Wellington 实验室（加拿大）提供的¹³C₁₂PCB111和 ¹³C₁₂PCB170 回收标准以及 P48-W-ES 内部标准
- 自动溶剂萃取仪 VELP SER 158/6

GC-MS 配有Trace 1310色谱仪，配有三重的四极杆质量TSQ 8000 EVO(Thermo Fisher Scientific, USA)

- 分析数值, 3位小数

样本准备

使用提取套管支架（代码A00000312）修复提取套管。用刮刀将0.5g样品放入VELP萃取套管中？

提取玻璃杯准备

将内标添加到提取杯中。将提取套管放置在提取杯中。现在可以将包含萃取套管的萃取杯放置在SER 158的超快加热板上。



用SER 158仪器的提取步骤

选定控制界面的“Analysis”选项，模式为用于GC-MS分析的n°25 “Organic micro-pollutants”。它会显示如下参数：

- 浸泡时间：60 minutes
- 消除时间：10 minutes
- 洗涤时间：60 minutes
- 恢复时间：0 minutes
- 冷却时间：4 minutes
- 提取杯标准 Ø 56x120mm
- 玻璃纤维套管：33x80 mm
- 溶剂：正己烷：丙酮 (75:25 v/v), 100 ml

关闭安全防护并使用自动溶剂分配系统SolventXpress™添加溶剂，以最大限度地减少溶剂接触暴露，确保操作员安全。
按START来开始提取程序

清理

通过蒸发系统在40℃和300-400mBar的压力下将提取物浓缩至1-2ml，然后将提取物进行提纯。

为了避免同源物干扰气相色谱分析，通过穿过活性炭分离未被邻位取代的共面PCB（PCB-126，-77，-81，-169）。用按照UNI EN说明中的16167：20123（7.3.4及后续），制备的2 g酸化二氧化硅，2 g碱性二氧化硅和2 g活化的Florisil®，通过底部安装的多层玻璃柱（Ø1.5cm，H 15 cm）对获取物提纯。

将柱串联放在第二个含有活性炭的SUPELCLEAN ENVI-Carb™ (Supelco)柱上。用25mL正己烷（用于残留农药分析，Riedel-de Haen）调节两个柱，然后通过收集另外25mL正己烷洗脱提取物。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0.5 mL甲苯（用于残留分析的农药，Riedel-deHaën）并添加2 ng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 µL的体积。（惠灵顿实验室RS-P48，含有13C12PCB-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

使用Trace 1310气相色谱仪和三重四极杆质谱仪TSQ 8000 EVO（Thermo Fisher，USA）分析在SRM模式下（选择反应监测）气相色谱-质谱法提取物，如下表所示：

气相色谱仪		质谱仪器	
注射器	PTV	模式	SRM
注入类型	Splitless无分流	温度源 (°C)	300
时间 (min)	2	温度传递线 (°C)	300
容量	1 µL	时间(min)	0.1
注入环境温度(°C)	60	传输速率(°C sec ⁻¹)	8
时间 (min)	0.1	最终温度 (°C)	270
转移速率 (°C sec ⁻¹)	8	清洗温度 (°C)	300
最终温度 (°C)	270	极性	+
清洗温度 (°C)	300	电离	El, 70 eV
柱:	Supelco SLB-5ms 60m X 0.25mm X 0.25µm	碰撞气体	Argon 6.0
运载气体	Elio 6.0	发射电流	50 µA
流速 (mL min ⁻¹)	1.3 ml min ⁻¹		
等温线 1 (°C)	60		
时间 1 (min)	1.5		
速率 1 (°C min ⁻¹)	30		
等温线 2 (°C)	210		
时间2 (min)	0.1		
速率 2 (°C min ⁻¹)	10		
等温线 3 (°C)	15		



认证样本物质的结果

利用SER 158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CNS 329-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 “淡水沉积物里的多氯联苯和多溴二苯醚”

	SER 158/6提取系统		认证值		置信范围
PCB 同系物	Mean (ng/g)	SD (SD, $n=4$) $\pm$	Mean (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 “Clay Soil”

	SER 158/6提取系统		认证值		置信范围
PCB 同系物	Mean (ng/g)	SD (SD, $n=4$) $\pm$	Mean (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

如uni en 16167标准所示，INSTDs的平均回收率应在参考标准物质的可接受范围内(70-110%)，同时对于所使用特定的分析方法，样本材料的提纯物也应在一个可接受的误差范围内($\pm 30\%$ ，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158自动溶剂萃取器进行热溶剂萃取(Randall)的好处：

比Soxhlet快5倍(热溶剂与冷溶剂)



不用暴露接触溶剂

借鉴欧洲官方推荐方法

自动计算结果和机器档案的全程可跟踪。

致谢

特别感谢意大利IRSA-CNR水研究所的Licia Guzzella博士和Claudio Roscioli博士对分析的贡献。

参考文献

1. *Polychlorinated Biphenyls in Global Air and Surface Soil: Distributions, Air-Soil Exchange, and Fractionation Effect*. By: Li, YF (Li, Yi-Fan); Harner, T (Harner, Tom); Liu, LY (Liu, Liyan); Zhang, Z (Zhang, Zhi); Ren, NQ (Ren, Nan-Qi); Jia, HL (Jia, Hongliang); Ma, JM (Ma, Jianmin); Sverko, E (Sverko, Ed). ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY Volume: 44 Issue: 8 Pages: 2784-2790 DOI: 10.1021/es901871e Published: APR 15 2010.
2. DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.
3. UNI EN 16167:2012 Sludge, Treated Biowaste And Soil - Determination Of Polychlorinated Biphenyls (PCB) By Gas Chromatography With Mass Selective Detection (GC-MS) And Gas Chromatography With Electron-Capture Detection (GC-ECD)

