

固相萃取技术及其在环境优先污染物监测中的应用

李红亮¹, 李文体²

(1. 河北省水文水资源勘测局, 河北 石家庄 050031 ;

2. 河北省水利厅, 河北 石家庄 050051)

摘要 固相萃取(SPE)技术在环境样品前处理中主要应用于对水样的处理,同时应用于大气和土壤以及海洋生物样品的前处理。简单介绍了固相萃取的 5 个步骤,即吸附剂的活化与处理、加入样品、净化、洗脱、柱的再生,分析了吸附剂的选择依据为官能度、粒子大小及形状、表面积、孔径及化学惰性,指出吸附剂的选择困难限制了固相萃取技术的广泛应用,而对于优先污染物中几大类化合物吸附剂选择的研究目前还是空白。

关键词 固相萃取 吸附剂 优先污染物 环境监测

中图分类号 X830.2 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2004)04-0042-04

在环境分析化学中,环境样品的前处理占有很重要的地位,直接关系到样品分析结果的准确度与精密度。一个完整的样品分析过程,包括从取样到写报告,样品前处理时间约占整个时间的 2/3,而且环境样品又有其特殊性和复杂性。因此,发展快速、简便、高效的前处理方法一直是近年来环境分析化学的一个重要课题。

固相萃取(SPE)技术是近年来发展较快的样品前处理技术之一,其原理与液相色谱分离过程类似,是根据被萃取组分与样品基质及其他成分在固定相填料上的作用力强弱不同使其彼此分离,可用于‘清洗’样品,除去干扰或对分析测定有害的物质,使组分分级,达到浓缩或纯化的目的。

SPE 技术在环境样品前处理中的应用主要是对水样的处理,与通常的液-液萃取相比,减少了大量的人力和时间,同时节省了很多溶剂,降低了对人体与环境的危害。SPE 技术在野外直接萃取水样,再将萃取的介质送往实验室分析,不但缩小了样品体积,方便运输,且污染物更稳定。

M. W. F. Nielen 等^[1]用 SPE 技术处理工业污水,分离得到了 29 种有机污染物。用 SPE 技术对水样中的有机氯农药和杀虫剂进行富集,并与液-液萃取法相比较,结果 SPE 技术所得到的被测物的回收率高于用液-液萃取的回收率,并且有机物的形态结构在吸附柱上不会发生变化。

除了环境水样外,SPE 技术也被用于大气和土壤以及海洋生物样品的前处理。

SPE 技术与其他分析技术的在线联用随着 SPE 技术的广泛使用也在日益发展,尤其是与色谱分析的在线联用在环境分析中应用越来越多。固相萃取-毛细管气相色谱的在线联用及固相萃取-高效液相色谱的在线联用测定已有不少报道^[2]。

迄今为止,SPE 技术在环境样品尤其是对环境水样的前处理的应用中,主要是萃取其中的有机物,固相萃取柱内介质的性质是决定萃取成败的关键因素之一。

1 原理、装置及步骤

固相萃取又称液-固萃取或液-固吸附,是直接 将样品流经充填有填料的柱床,待测污染物被选择性吸附、分配而留于柱中,再用极少量溶剂洗脱。固相萃取可被看作是一个低效液相色谱应用于两种极限情况:①在萃取阶段具有最大保留;②在解吸阶段具有最小保留。

固相萃取待分离的物质不仅可以是小分子量未解离的物质,也可以是高分子量的酸性或碱性分子,如腐殖酸。

固相萃取可用离线或在线方式。在离线方式中,分为柱型固相萃取和盘状固相萃取。现使用较多的是柱型固相萃取,其核心部分是萃取柱。整个装置主要是一个与真空系统相连接的箱子,内有收集馏分的试管与试管架,箱盖是装固相萃取柱的盖板,它可以同时处理多个同样或不同的样品,见图 1。

一个典型的固相萃取过程包括以下几个步骤:

作者简介 李红亮(1971—),男,河北沧县人,工程师,硕士,从事水环境保护工作。

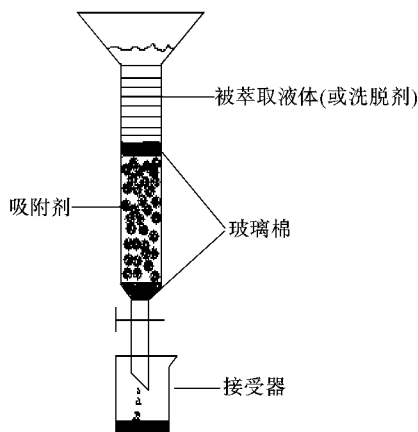


图1 固相萃取装置简图

①吸附剂的活化(润湿)与处理;②加入样品;③净化;④将吸附的分析物洗脱下来;⑤柱的再生。

1.1 吸附剂的活化与处理

吸附剂的活化与处理是为了保证流动相与吸附剂之间最好的接触或是离子交换剂的再生,具体操作是用5~10倍填充剂体积的疏水溶剂或酸碱溶剂(离子交换剂)来冲洗柱,然后用几毫升水或缓冲溶液处理,目的是除去活化剂,从而得到一个良好的吸附环境。但如果过量冲洗,可能会使吸附剂润湿不够充分而导致分析物的回收率降低。

1.2 加入样品

样品的体积直接关系到样品的回收率。加入样品体积多少与所用吸附剂、临界体积大小及分析物总浓度有关,可通过经验公式、实验等方法获得。当要处理的样品成分比较复杂且各分析物的容量因子 K 差别很大时,为避免分析物的损失,可采用几个萃取前置柱,每个柱中吸附剂的选择性及极性各不相同^[3]。如果只用1个柱子,则要综合考虑分析物的总回收率及预富集因子这两个因素,选择合适的样品体积。

1.3 净化

净化可分为两个步骤:

a. 除去干扰。可用水或有机溶剂来冲洗吸附柱。对于离子交换剂及金属吸附剂,可用有机溶剂来冲洗,这样即可将吸附于吸附剂表面的中性分子除去,而将离子保留,但必须经过反复试验以保证无分析物的损失。

b. 除去水。这是用于离线固相萃取上将水移去的可简化解吸步骤,不需要再分馏或将馏出物干燥,通过离心或将柱置于干燥器内一段时间,或用 airflow、氮气流将水除去。但若整个柱都干燥则有时会产生回收率下降的现象。对于挥发性化合物,更应该重视净化对回收率的影响。

1.4 洗脱

在离线过程中,可用一种或几种溶剂的混合物经几个淋洗步骤将分析物淋洗下来,通常用负压(真空系统)、正压(泵、注射器)或在离心力作用下将洗脱剂加入。在在线方式中,洗脱相与 HPLC 分析柱的流动相相同。常用的洗脱剂有甲醇、丙酮、乙腈、苯、己烷、二乙醚、四氢呋喃等。

1.5 柱的再生

通过对柱的再生,可以大大降低分析费用。对于疏水吸附剂可用一种或几种溶剂再生;对于离子交换剂可用酸碱溶液再生;对于金属吸附剂可用含一定量金属离子的溶液再生。某些吸附剂再生可产生记忆效应,因此最好一个萃取柱只使用一次。

为实现高回收率,应对整个固相萃取步骤或至少对吸附与洗脱步骤进行估算。

2 吸附剂

2.1 吸附剂的选择

在固相萃取中,吸附剂的选择是至关重要的,吸附剂的官能度、粒子大小及形状、表面积、孔径及化学惰性等特征可作为通常的选择依据。

a. 官能度。指吸附剂表面键合的官能团的性质,是吸附剂选择中的一个重要因素。

b. 粒子大小及形状。粒子大小及形状影响柱的流体动力学条件,并与吸附剂的表面积大小有关。颗粒小,会使表面积增大,提高粒效,但也会使反压增大,使柱易堵塞。在离线固相萃取中,颗粒大小在30~60 μm 之间。

c. 表面积。吸附剂的表面积与单位质量的比值越大,吸附剂的活性位数目越多,吸附效果越好。具有多孔结构的吸附剂表面积较大,此外吸附剂碳氢键的正确球面积取向也可增大其表面积。对于化学键合固定相,可通过对固定相的润湿来增大其表面积。

d. 孔径。孔径与表面积成反比,但并不是孔径越小越好,因为当孔径与分子直径大小相差不大时,待测物分子进入孔径变得很困难,从而导致吸附效率下降。大分子量的腐殖酸会发生这种现象。

e. 化学惰性。吸附剂表面性质的改变会影响分析物预富集过程的重现性,吸附剂上活性部位的催化性质也可使分析物发生各种变化,从而导致错误的分析结果。此外当萃取条件剧烈变化时,也会影响吸附过程,使分析结果不准确。因此,为减少催化性质,应尽量使用与分析物是同一类的吸附材料,且要避免条件的剧烈改变。

2.2 吸附剂类型

2.2.1 碳基吸附剂

碳是最早用于富集水中有机化合物的吸附剂之一,其优点是具有高吸附容量及高热稳定性,但由于其结构不均一而导致不可逆吸附或碳表面产生催化行为等,限制了碳基吸附剂的应用。目前应用较多的是具有更多均一结构的碳,如含碳树脂、多孔碳、石墨炭炭黑支持物、热改良的硅胶等,这些物质均可作为非极性吸附剂,在很宽的 pH 值范围内都能保持稳定^[4]。

2.2.2 高聚物吸附剂

高聚物吸附剂是应用最广的吸附剂之一,由于其结构均一性好,因此对于痕量物质的富集具有很好的重现性。高聚物吸附剂主要分为 6 大类。

a. 苯乙烯-聚乙烯苯共聚物(ST-DVB)。苯乙烯-聚乙烯苯共聚物对于非极性分子有很高的回收率,并且随分子量的增加,保留值升高,随着分析物极性升高,保留值下降^[5]。对于那些极性很强且分子量较大的物质,可通过抑制离子化作用来提高回收率。

新的吸附剂必须经过净化除去杂质后才能使用。ST-DVB 树脂对大多数分析物的回收率均大于 50%,其中对于有机碳化合物、硝基化合物、腐殖质、非离子去污剂^[6]等物质的回收率实验文献中均可得到。

对于极性物质,可用 ST-DVB 与丙烯酸盐树脂的混合物作为吸附剂。

应当指出,ST-DVB 用得最多的是作为参考物质。

b. 丙烯酸盐聚合物。丙烯酸盐聚合物与 ST-DVB 树脂性质相近,二者最大不同之处在于丙烯酸盐是极性较高的物质,对于极性化合物有较高的亲和力,适于对甲苯、*m*-甲酚等物质的预富集^[7]。

c. Tenax-GC。Tenax-GC 是聚 2,6-二苯基-P-次苯基氯化物,对于确定挥发性物质的清除-捕集方法是很好的载体。Tenax 的热稳定性相当好(高达 380℃),因此适合于吸附/热解吸过程。Tenax 适于预富集水溶性小的非极性物质,如 PCBs(多氯联苯)^[8]、有机氯及有机磷农药^[9,10]、PAHs(多环芳烃),回收率在 70%~90%之间;对于极性物质的回收率则较低。Tenax 的缺点是容量较小,因此只能处理低浓度的分析物,适用于污染程度非常轻的样品^[11]。

d. 聚氨酯甲酸酯。聚氨酯甲酸酯中应用最广泛的是开孔的聚氨酯及多孔的聚氨酯泡沫材料。开孔的聚氨酯呈现弱阴离子交换性质^[12]而多孔的聚氨酯适于对水中 PCBs、PAHs 及氯代杀虫剂类^[13]的

预富集。

e. 聚丙烯。聚丙烯对于同系物中的高级化合物有较好的亲和性^[14],对于 PAHs、高分子量的邻苯二甲酸盐回收率较高,而对烷烃、酮、醇以及低分子量的邻苯二甲酸盐回收率不好。聚丙烯的特点适用于分析复杂的环境样品。

f. 聚四氟乙烯(PTFE)。PTFE 用于预富集水中的 PAHs 及黄嘌呤^[15]。当其与 XAD 树脂混合时,可用于预富集海水中的碳氢化合物。乙醇与甲醇是 PTFE 非常好的润湿溶剂,乙腈的润湿效果则差得多。

2.2.3 键合硅胶

在离线和在线固相萃取中,键合硅胶已广泛用于痕量物质的预富集。键合硅胶是含有烷基或芳基取代的硅醇键合在硅胶载体上。键合硅胶中最常用的是含有 C₁₈ 取代基团的。其他还有如 C₈、C₂₂ 取代的键合硅胶。这些固定相可用于预富集极性、非极性有机化合物,如 PAHs^[9]、PCBs、酚、氯酚^[15]等,回收率在 60%~80%之间。由于键合硅胶可以预富集多种化合物,因此可用作传统的液-液萃取替代物^[10]。

2.2.4 离子交换剂

离子交换剂可选择性积累水基体组分中可解离物质,如酚类、有机酸类、胺类等。离子交换剂可分为两种:①阴离子交换剂;②阳离子交换剂。对碱性物质的吸附是在低 pH 值条件下进行,而解吸则在高 pH 值条件下进行。对于酸性化合物是在高 pH 值条件下吸附,用酸化的有机溶剂解吸。

2.2.5 金属填料吸附剂

某些有机化合物可以和金属离子形成很强的共价键。为了捕集这些化合物,可将金属离子溶解于溶液中,更好的方法是将之固定于一种聚合物或硅胶载体上,金属离子的惰性轨道和载体的功能团之间形成共价键完成固定过程。金属填料吸附剂只用于吸附能与金属离子形成共价键的化合物。

3 在优先污染物监测中的应用

SPE 技术在优先污染物监测中的应用进展很快,国外的研究工作者已经在这方面做了不少工作,而我国在这方面的应用起步较晚。表 1 列出了部分污染物的固相萃取结果及所用吸附剂,从中可以看出,SPE 技术对这些化合物的回收率比较高。

4 结 语

SPE 技术在环境污染物监测中是一个快速、有效、简便的方法,对于某些污染物样品的前处理,它

可以取代传统的液-液萃取方法。

但是,吸附剂选择的困难大大限制了 SPE 技术的广泛应用。国外的研究也大都局限在对一种或一类优先污染物的 SPE 技术的研究,而对吸附剂的研究,特别是对优先污染物中几大类化合物吸附剂选择的研究目前还是一个空白。

表 1 部分优先污染物的固相萃取结果及所用吸附剂			
分类	化合物	吸附剂	回收率/%
农药类	对硫磷	C ₁₈ BSCs ^[16]	78 ~ 82
	西维因	C ₁₈ -Bonded porous silica ^[17]	83 ± 10
	乐果	C ₁₈ -Bonded porous silica ^[18]	6.4 ~ 10.2
	苯酚	C ₈ -disk ^[10]	72 ~ 90
		Cyclohexy-Bonded phase ^[19]	0 ~ 22
苯酚类	五氯苯酚	Cyclohexy-Bonded phase ^[19]	35 ~ 84
		C ₈ ^[10]	75 ~ 80
	4-硝基苯酚	C ₈ ^[10]	90
	2,4-二硝基苯酚	C ₈ ^[10]	95 ~ 100
单环芳香族类	六氯苯	C ₁₈ ^[20]	85 ~ 87
		XAD-2 ^[20]	59 ~ 66
多环芳烃类		Cyclohexy-Bonded phase ^[19]	63 ~ 102
	萘	C ₁₈ ^[16]	15 ± 6
		C ₁₈ + NH ₂ ^[21]	17.1 ± 2
	蒽	Cyclohexy-Bonded phase ^[19]	35 ~ 110
		C ₁₈ ^[16]	69 ± 5

参考文献：

[1] Bitteur S,Rosset R. Comparison of octadecyl-bonded silica and styrene-diving benzene copolymer sorbent for trace enrichment purposes[J]. J Chromatogr, 1987, 394 279.

[2] Brouwer E R,Lingeman H,Brinkman U A Th. Use of membrane extraction disks for on-line trace enrichment of organic compounds from aquatic samples[J]. Chromatographia, 1990, 29 415.

[3] Nielen M W F, Brinkman U A, Frei R W. Industrial wastewater analysis by liquid chromatography with precolumn technology and diode-array detection[J]. Anal Chem, 1985, 57 306.

[4] Chiantore O,Novak I, Berek D. Characterization of porous carbons for liquid chromatography[J]. Anal Chem, 1988, 19 : 638.

[5] Maskarinec M P, Manning D L, Harvey R W, et al. Determination of munition components in water by resin adsorption and high performance liquid chromatography-electrochemical detection[J]. J Chromatogr, 1984, 302 51.

[6] Jones P, Nickless. Evaluation of amberlite XAD-4 resin as an extractant for polyethylated material[J]. J Chromatogr, 1978, 156 87.

[7] Brizora E, Popl M, Coupek J. Use of the sorbent spheronse in the analysis of trace amounts of impurities in water[J]. J Chromatogr, 1977, 139 15.

[8] Leoni V, Puccetti G, Colombo R J, et al. The use of tenax for the extraction of pesticides and polychlorinated biphenyls from water[J]. J Chromatogr, 1976, 125 399.

[9] Arnold P J, Stetten O V. High-performance liquid chromatographic analysis of mefloquine and its main metabolite by direct plasma injection with pre-column enrichment and column switching techniques[J]. J Chromatogr, 1986, 353 193.

[10] Chladek E, Richard S, Marano. Use of bonded phase silica sorbent for the sampling of priority pollutants in wastewater[J]. J Chrom Sci, 1984, 22 313.

[11] James F. Pankow, Lorne M, et al. Effect of linear flow velocity and residence time on the retention of non-polar aqueous organic analytes by cartridges of Tenax-GC [J]. J Chromatogr, 1982, 245 31.

[12] James D, Navratil, Robert E, et al. Open-pore polyurethane columns for collection and preconcentration of polynuclear aromatic hydrocarbons from water [J]. Anal Chem, 1977, 49 : 2260.

[13] Musty P R, Nickless G. The extraction and recovery of chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls from water using porous polyurethane foams[J]. J Chromatogr,1974, 100 : 83.

[14] Rice M R, Harvey S, Gold. Polypropylene as an adsorbent for trace organics in water[J]. Anal Chem, 1984, 56 1436.

[15] Josefson G M,James B. Johnston, et al. Adsorption of organic compounds from water with porous poly (tetrafluoroethylene) [J]. Anal Chem, 1984, 56 764.

[16] Robert J, Ozretich, william P, et al. Determination of selected neutral priority organic pollutants in marine sediment, tissue and reference materials utilizing bonded-phase sorbent[J]. Anal Chem, 1986, 58 2041.

[17] Junk G A, Richard J J. Organics in water : solid phase extraction on a small scale[J]. Anal Chem, 1988, 60 451.

[18] Corcia A D, Marchetti M. Method development for monitoring pesticides in environmental waters : liquid-solid extraction followed by liquid chromatography [J]. Environ Sci Techno, 1992, 26 66.

[19] Rotad C E, Pereira W E, Ratcliff S M. Bonded-phase extraction column isolation of organic compounds in groundwater at a hazardous waste site[J]. Anal Chem, 1984, 56 2856.

[20] Guan H, Tan. Comparison of solvent extraction and solid-phase extraction for the determination of organ chlorine pesticide residues in water [J]. Analyst (London), 1992, 117 : 1129.

[21] Kicinski H G, Adamek S, Kettrap A. Trace enrichment and HPLC analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, using solid phase extraction in connection with UV/VIS diode-array and fluorescence detection [J]. Chromatographia, 1989, 28(314) 203.

(收稿日期 2003-05-08 编辑 胡新宇)