综 述

水中有机污染物前处理方法进展

张月琴, 吴淑琪

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘 要: 综述了水样中有机污染物前处理方法的进展情况; 重点介绍液-液萃取、固相萃取、液相微萃取、膜萃取和顶空处理技术 5 种前处理方法的一些基本情况及其优缺点。

关键词: 水样; 前处理; 有机污染物; 液-液萃取; 固相萃取; 液相微萃取; 膜萃取; 顶空处理技术

中图分类号: O652.62; X520.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2003)03-0106-04

现代环境样品分析方法发展趋向于测定不同基质样品中低浓度有机污染物, 同时在分析过程中尽量减少有机溶剂用量甚至完全不用有机溶剂, 样品前处理装置也趋向小型化和自动化。这可通过引进新型高灵敏度分析装置和方法实现, 也可通过发展新的样品前处理技术实现。市场上不断出现的新检测仪器不足以直接分析环境样品中大部分有机污染物。因此, 各种基体样品中微量有机污染物的分析中样品的前处理显得尤为重要。本文综述了水样中有机污染物分析的 5 种前处理方法, 并比较了这 5 种前处理方法的优缺点。

1 液-液萃取(LLE)

LLE 是分析水样中有机污染物的传统前处理方法^[1-3]。它用有机溶剂从水样中一次或多次萃取有机物, 浓缩、定容、分析。

LLE 中有机溶剂的选择性是优化有机污染物萃取步骤的最重要的参数。调节水样的 pH 值或加入无机盐有助于提高有机污染物的萃取效率。另外, 调节有机相和水相的相比也能得到好的有机污染物的萃取效率。1979 年 Murray^[4] 用 LLE 法使得样品富集倍数达到 10 000。张爱丽等^[5] 设计了小量水样 LLE 法, 能简单快速分析水中苯酚含量。LLE 是去除水样中无机干扰非常有用的方法, 它是一种典型的非选择性前处理方法。但 LLE 法不易于自动操作; 有机萃取剂消耗量大, 给环境造成二次污染; 耗时较长; 萃取较脏水样有时会形成乳液或沉淀等。后面提到的几种前处理方法都不同程度地克服了 LLE 的一些缺点。

2 固相萃取(SPE)

2.1 SPE

SPE 中使水样通过固相萃取小柱, 分析物吸附到固定相上, 然后通过热脱附或用溶剂将分析物洗脱下来, 浓缩、定容、分析。SPE 所用固定相主要有反相 C₁₈ 固定相(RP-C₁₈)^[6]、石墨化碳黑、苯乙烯-聚乙烯基苯(XAD) 系列、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[7] 等。这些固定相对不同有机污染物的选择性不同, SPE 可利用固定相的选择性来萃取水样中各种有机污染物, 从而提高目标有机污染物的分析灵敏度。

文献表明, SPE 主要用于痕量分析中, 是 LLE 的有效替代方法^[8]。SPE 的最大优点是减少了高纯溶剂的使用, 易于自动化, 当它与热脱附装置联用时可避免使用溶剂, 降低实验成本及溶剂后处理费用。SPE 与 LLE 相比, 分析时间大大减少, 避免了 LLE 中易出现的乳化问题。但对许多样品, SPE 空白值较高, 灵敏度比 LLE 方法差, 极性化合物的萃取也存在一些问题。

后来逐渐发展了 SPE-GC/GC-MS^[6,9,10]、SPE-HPLC^[11] 在线分析方法。在线方法的优点是自动化分析, 分析物损失少, 外来污染少, 方法精密度高, 适于大批量样品的分析; 但缺点是顺序操作, 程序不灵活, 导致不同步骤的优化较复杂, 甚至不能优化。

收稿日期: 2002-06-17; 修回日期: 2003-03-27

基金项目: 国土资源部重点研究项目(991007); 科技部分析测试新技术新方法研究项目(12-2001)

作者简介: 张月琴(1972-), 女, 山西灵石人, 助理研究员; 吴淑琪, 联系人。

2.2 固相微萃取(SPME)

1987年 Pawliszyn 小组^[8, 12]率先研究了 SPME 法从水中萃取有机污染物, 将熔融固定相装到特制注射器的纤维头上, 将纤维头放入水样中萃取有机物, 注射器直接进 GC 汽化室热脱附后分析。SPME 保留 SPE 的优点, 避免了 SPE 中样品高空白的缺点, 完全避免使用溶剂。SPME 已成功地使用在水中各种有机污染物的分析中^[8, 13-19]。1993年 Pawliszyn 小组^[20]又发展了顶空固相微萃取法(HS-SPME), 缩短了样品萃取时间, 易于测定各种介质中挥发性有机物。

2.3 棒吸附萃取法(SBSE)

1999年, Sandra 等^[21]用涂渍 PDMS 的搅拌棒对水样进行预处理, 脱附进样, 即棒吸附萃取法(SBSE)。脱附方式有用热脱附装置及用程序升温进样技术(PTV)两种。SBSE 的富集因子为 1 000 (SPME 的富集因子为 100), 分析灵敏度高, 检出限为 500 ng/L, 对某些物质(如多环芳烃、酞酸酯类、有机氯农药等)可达 10 ng/L。K(o/w) (o/w 表示有机溶剂/水)值通常用于指示物质对水上有机层的亲和力, 一般而言, 物质有高的 K(o/w) 值, 即有高的分配系数(K)。研究表明 SBSE 中, K(o/w) 大于 500 的溶质萃取回收率接近 100%, K(o/w) 在 10~500 之间的可用 SBSE 或用外标法分析, SBSE 中当 K(o/w) > 100 时回收率高于 50%, 而 SPME 中只有 K(o/w) > 10 000 时回收率才可达 50% 以上^[15]。

2000年 Bicchi 小组^[21]发展了顶空吸附萃取(headspace sorptive extraction, HSSE)。将 PDMS 涂到棒上, 棒静置于溶液瓶上方, 对溶液及其它介质样品中挥发性物质进行萃取, 然后热脱附进入色谱仪分析, HSSE 比 HS-SPME 的回收率高, 适合于痕量分析。

3 液相微萃取(LPME)

1996年 Cantwell 和 Jeannot^[22]介绍了微 LLE 方法, 用顶端中空的 Teflon 探头装置萃取。小滴有机溶剂在 Teflon 棒顶端, 将 Teflon 棒放入水样中, 搅拌水样, 取出探头, 从 Teflon 顶端抽取有机溶剂进样分析。微 LLE 中萃取和进样需用两种不同装置进行, 而 SPME 技术将萃取和进样合二为一, 且完全不用溶剂。

1997年 Jeannot 小组^[23]和 He 小组^[24]提出一种更为简单的液相微萃取(LPME), 有机液滴挂在气相色谱(GC)微量进样器针头上对物质进行萃取。微量进样器, 既用作 GC 进样器, 又用作微量分液漏斗。LPME 分动态和静态两种, 静态 LPME, 用 10 μ L 微量进样器抽取 1 μ L 溶剂, 浸入到水样中, 水样中有机物通过扩散作用分配到有机溶剂中, 一定时间后, 将溶剂抽回进样器中, 进 GC 分析。与静态 LPME 操作不同, 动态 LPME 用微量进样器抽取 1 μ L 溶剂, 将微量进样器浸入到水样中, 抽取 3 μ L 水样进入进样器中, 停留一定时间, 推出 3 μ L 水样, 如此反复, 取有机溶剂进行 GC 分析。与动态 LPME 相比, 静态 LPME 重复性较好, 但富集倍数小, 萃取时间长。动态 LPME 的重复性差, 有待用自动微量进样器来克服。动态 LPME 所用微量进样器成本低, 方法简单, 有望替代 SPME。但 SPME 可用于顶空方法, 这方面还没有动态 LPME 的报道。

4 膜萃取

膜萃取(membrane extraction)是用膜将目标分析物从样品溶液(给体)萃取到萃取剂(受体)中。如果系统保持较长时间, 相间可建立平衡。在样品处理过程中, 尽可能将目标分析物从给体转到受体上。它可分为多孔膜和非多孔膜技术两种^[25]。多孔膜技术有过滤和渗析等不同形式, 其膜两边的溶液通过膜孔发生物理性接触, 这实际是一相萃取系统, 其主要萃取原理是渗析, 亲水多孔膜的不同孔径大小使得小分子和盐可通过膜, 而大分子留在溶液中。非多孔膜技术使用一种高分子材料膜或液体分开给体和受体, 这种液体通常保留在多孔膜载体的孔中, 形成载体液体膜(SLM)。大部分非多孔膜萃取系统中, 膜在给体和受体相之间形成一个分离相, 这样形成三相萃取系统。当有机液体(受体)充满疏水膜孔时, 水相在膜表面直接和有机液体接触, 这一萃取系统被认为是两相萃取系统。两相系统的萃取效率主要取决于有机物在水相和有机相的分配系数。

膜萃取可与反相液相色谱(RP-HPLC)、GC^[26]和毛细管电泳(CE)等在线联用。膜萃取克服了水

本身的干扰、选择性较高,然而低极性膜不适合极性有机污染物分析。

膜萃取成功地测定了水样中许多有机污染物^[27~29],有些膜对水中低浓度物质有较高的富集倍数。SLM对环境样品比SPE法有明显的净化作用^[30],去除了基体的吸附干扰,由此也提高了方法的灵敏度。其中吸附剂界面膜萃取技术^[31]最适合挥发性及半挥发性有机污染物的萃取。

5 顶空处理技术

顶空处理技术(headspace technique)适合测定固体或液体样品中挥发性有机物。早在20世纪60年代这种简单、灵敏的直接测定挥发性有机物的方法就引起人们极大关注。顶空萃取技术主要取决于被分析物在气相和液或固相间的分配系数,平衡向气相部分迁移越多,分析物可检测灵敏度越高。分配系数主要取决于分析物的蒸汽压和其在水中的活度系数。顶空萃取技术分两种类型,静态顶空和动态顶空。

5.1 静态顶空

样品置于密闭样品瓶中,平衡一段时间后,气相中部分气体进入GC中分析。增加平衡温度或降低活度系数可增加气相中有机物的量,从而提高分析灵敏度,将被分析物转化为更易挥发,溶解度更低的物质进行分析,也可提高分析灵敏度。一般GC-FID检出限在mg/L~μg/L范围内。

5.2 动态顶空(吹扫捕集)

动态顶空又称吹扫捕集。用惰性气体连续吹扫水样或固体样品,挥发性物质随气体转入到装有固定相的捕集管中。加热捕集管的同时用气体反吹捕集管,挥发性物质进入GC进行分析。动态顶空中,具有高分配系数的物质可完全转入到捕集管中,与静态顶空相比,动态顶空的分析灵敏度大大提高。然而一些极易挥发的物质在吹扫-脱附过程中可能部分损失,而一些低挥发性物质不可能100%都吹出且富集到捕集管中。因此定量分析时需合理控制吹扫温度。

动态顶空最主要问题是吹扫过程中大量水蒸气被携带出来,水蒸气富集到捕集管中不仅对捕集管中固定相造成损害且水蒸气进入气相色谱仪中给色谱柱也造成损害,所以在水蒸气进入捕集管前需将其除去,增加了仪器的复杂性,同时物质在此过程可能会有一定损失。由于动态顶空几乎可将样品中挥发性物质完全富集到捕集管中,其检出限较低,GC-FID可达μg/L级^[32]。我们实验室建立了吹扫捕集-气相色谱-氢火焰检测器(P&T-GC-FID)测定水中苯系物和水中氯苯类化合物的方法^[33],方法的检出限在0.5μg/L左右。

6 展望

以上5种水样前处理方法中,都向无有机溶剂方向发展,且这5种前处理方法目前都不同程度实现在线分析。以苯系物或酚类为测定目标的几种前处理方法对比如表1,液-液萃取和液相微萃取是通用的水样中有机污染物前处理方法;顶空萃取适合于挥发性有机污染物的前处理,所以用这种手段不能完全反映出水中有机物污染的状况,只能进行针对性物质分析;膜萃取和固相萃取由于所用膜不同和固定相不同对所处理有机污染物有一定选择性。综上所述,水中有机污染物前处理方法的发展趋势是提高富集倍数、使用无溶剂萃取技术、萃取设备自动化及小型化,尽可能建立方便、灵敏、可靠、快速的水中有机污染物前处理方法。

表1 5种水样前处理方法对比
Table 1 Comparison of 5 pretreatment methods of water sample

	LLE ^[34]	SPE ^[35]	Membrane extraction ^[27]	LPME ^[23]	Dynamic headspace technique ^[34]
Detection limit $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	50	0.1	2.5	0.1	0.5
Enrichment factor	~ 1 000	~ 1 000		> 1 000	
Amount of solvent	large	small	small	small	solventless
Recovery R/%	> 87	> 85	> 80	> 64	> 83

参考文献:

[1] DRESSLER M. [J]. J Chromatogr, 1979, 165(2): 167-206
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- [2] HERNANDEZ F, MORELL I, BELTRAN J, *et al.* [J]. *Chromatographia*, 1993, 37(5- 6): 303- 310.
- [3] BALINOVA A. [J]. *J Chromatogr, A*, 1996, 754(1- 2): 125- 135.
- [4] MURRAY D A J. [J]. *J Chromatogr*, 1979, 177(1): 135- 140.
- [5] 张爱丽, 周集体, 韩梅, 等. [J]. *色谱*, 2001, 19(2): 144- 146.
- [6] CRESPIN A, BALLESTEROS E, GALLEGO M, *et al.* [J]. *J Chromatogr, A*, 1997, 757(1- 2): 165- 172.
- [7] NAMIESNIK J, WARDENCKI W. [J]. *HRC*, 2000, 23(4): 297- 303.
- [8] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. [J]. *Anal Chem*, 1990, 62(19): 2145- 2148.
- [9] ENOCH P, PUTZLER A, RINNE D, *et al.* [J]. *J Chromatogr, A*, 1998, 822(1): 75- 82.
- [10] JAHR D. [J]. *Chromatographia*, 1998, 47(1- 2): 49- 56.
- [11] PUIG D, BARCELO D. [J]. *Chromatographia*, 1995, 40(7- 8): 435- 444.
- [12] LOUCH D, MOTLAGH S, PAWLISZYN J. [J]. *Anal Chem*, 1992, 64(10): 1187- 1199.
- [13] BELTRAN J, LOPEZ F J, CEPRIA O. [J]. *J Chromatogr, A*, 1998, 808(1- 2): 257- 263.
- [14] ABALOS M, MAS R, SUC V, *et al.* [J]. *Chromatographia*, 2001, 54(1- 2): 109- 113.
- [15] LEE M R, YEH Y C, HSIANG W S, *et al.* [J]. *J Chromatogr, A*, 1998, 806(2): 317- 324.
- [16] BUCHHOLZ K D, PAWLISZYN J. [J]. *Anal Chem*, 1994, 66(1): 160- 167.
- [17] RODRIGUEZ I, MEJUTO M C, BOLLAIN M H, *et al.* [J]. *J Chromatogr, A*, 1997, 786(2): 285- 292.
- [18] MODE M, SCHRADER S, FRANCK U, *et al.* [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1997, 357(3): 326- 332.
- [19] 黄悯嘉, 游静, 欧庆瑜, 等. [J]. *色谱*, 2001, 19(4): 314- 318.
- [20] ZHANG Z Y, PAWLISZYN J. [J]. *Anal Chem*, 1993, 65(14): 1843- 1852.
- [21] BICCHI C, CORDERO C, IORI C, *et al.* [J]. *HRC*, 2000, 23(9): 539- 546.
- [22] JEANNOT M A, CANTWELL F F. [J]. *Anal Chem*, 1996, 68(13): 2236- 2240.
- [23] JEANNOT M A, CANTWELL F F. [J]. *Anal Chem*, 1997, 69(2): 235- 239.
- [24] HE Y, LEE H K. [J]. *Anal Chem*, 1997, 69(22): 4634- 4640.
- [25] JONSSON J A, MATHIASSEN L. [J]. *J Sep Sci*, 2001, 24(7): 495- 507.
- [26] GOOSENS C, JONG D D, JONG G D, *et al.* [J]. *Chromatographia*, 1998, 47(5- 6): 313- 345.
- [27] KNUTSSON M, MATHIASSEN L, JONSSON J A. [J]. *Chromatographia*, 1996, 42(3- 4): 165- 170.
- [28] KNUTSSON M, LUNDH J, MATHIASSEN L, *et al.* [J]. *Anal Letters*, 1996, 29(9): 1619- 1635.
- [29] CHIMUKA L, NINDI M M, ELNOUR M E M, *et al.* [J]. *HRC*, 1999, 22(7): 417- 420.
- [30] MEGERSA N, SOLOMON T, JONSSON J A. [J]. *J Chromatogr, A*, 1999, 830(1): 203- 210.
- [31] PRATT K F, PAWLISZYN J. [J]. *Anal Chem*, 1992, 64(18): 2101- 2106.
- [32] HASHIMOTO S, TANAKA T, YAMASHITA N, *et al.* [J]. *J Sep Sci*, 2001, 24(2): 97- 103.
- [33] 张月琴, 吴淑琪, 张淑芬. 吹扫捕集- 气相色谱法分析水中氯苯化合物[J], *色谱*, 待发表.
- [34] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. *水和废水监测分析方法*[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 525- 529.
- [35] HENNION M C, CAU-DIT-COUMES C, PICHON V. [J]. *J Chromatogr, A*, 1998, 823(1- 2): 147- 161.

Sample Pretreatment Methods for Analysis of Organic Pollutants in Water

ZHANG Yue_qin, WU Shu_qi*

(National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Sample pretreatment methods for the analysis of organic pollutants in water were reviewed. Five sample pretreatment methods—liquid-liquid extraction, solid phase extraction, liquid phase micro-extraction, membrane extraction and headspace techniques—were introduced. The advantages and disadvantages for the methods were discussed and compared.

Key words: Water; Sample pretreatment; Organic pollutants; Liquid-liquid extraction; Solid phase extraction; Liquid phase micro-extraction; Membrane extraction; Headspace techniques

* Corresponding author