

土壤和沉积物中1,2,4-三氯苯的超声波提取^{*}

万大娟, 李顺义, 舒月红, 张丽, 贾晓珊

(中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 以土壤和沉积物中的1,2,4-三氯苯为研究对象, 应用超声波提取并以气相色谱进行定量分析。研究表明: 在一定的超声波处理条件下, 1,2,4-三氯苯较为稳定且降解比率很小; 最适宜的超声波提取条件为: 超声波功率 20 W、提取温度 35 ℃、提取时间 60 min、提取剂为石油醚—丙酮混合溶剂(体积比 1:1); 三种不同提取方法(索氏、振荡和超声波)相比较以超声波提取法最优; 该方法的平均回收率为 92.18%、变异系数 0.82%、检测限 0.0001 μg/g, 可满足土壤中微量有机物定量分析要求。

关键词: 超声波提取; 土壤; 沉积物; 1,2,4-三氯苯; 微量有机物

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 03-0102-03

1,2,4-三氯苯属氯代苯类有机污染物, 是生产苯胺、染料、医药的重要原料及有机合成中间体。由于其化学性质稳定, 在土壤和沉积物中难被化学水解和生物降解, 易造成持久性污染^[1]。该物质具有“致癌、致畸、致突变”效应, 在自然环境中长期残留和经生物链富集会严重影响人类健康和环境生态系统, 因此被众多环保机构列入优先污染物黑(灰)名单^[2]。

目前对土壤和沉积物中含氯有机物的分析多采用气相色谱—电子捕获检测器(GC-ECD)和气相色谱—质谱(GC-MS)等方法。而在这些分析方法所要求的样品前处理中, 主要采用索氏提取法^[3,4]、浸泡振荡法^[5]和超声波提取法^[6]。索氏提取法费时较长且有机溶剂用量大, 难以应用于大量样品的处理; 浸泡振荡法也有萃取能力相对较小及回收率相对较低的弱点; 近年兴起的超声波提取法由于过程简单、快速、灵敏和节省试剂, 已被广泛采用^[6-8]。但在这些应用超声波提取法的研究中, 操作条件不够规范, 且缺少与其它方法的比较研究。

本文为规范化超声波提取的操作条件, 以土壤和沉积物中的1,2,4-三氯苯为研究对象, 首先对1,2,4-三氯苯在超声波辐射中的稳定性进行试验研究; 随后筛选超声波提取过程中的各种相关条件; 最后比较三种不同提取方法的差异, 并对最适宜的超声波提取条件进行了精确度和灵敏度评价。本研究结果将为今后土壤和沉积物中微量及痕量有机污染物的监测及分析方法研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: KQ-50DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); DKZ 系列电热恒温振荡水槽(上海一恒科学仪器有限公司); 索氏提取器(伟业玻璃仪器厂); GC-14C 岛津气相色谱仪(岛津制作所), 微量进样器(岛津制作所)。

试剂: 石油醚、丙酮、正己烷等有机溶剂均为分析纯, 经全玻璃系统 50 ℃两次蒸馏, 并经检验无干扰杂峰; 无水硫酸钠于 500 ℃马弗炉中干燥 8 h 后冷却备用; 浓硫酸(密度 1.84 g/mL); 氮气(纯度 ≥ 99.999%, 含氧量低于 5 mg/kg); 1,2,4-三氯苯标样(德国 Dr. Ehrenstorfer, Augsburg 公司)。所有玻璃器皿均经铬酸洗液浸泡过夜, 蒸馏水淋洗后置于 115 ± 2 ℃烘箱中烘干, 临用前用有机溶剂淋洗。

1.2 实验方法

试样制备: 土壤和沉积物样品均采自珠江广州段沿岸农业用地和河流底部。将风干的土壤和沉积物样品(过 60 目筛)于 350 ℃马弗炉中烘 72 h 后, 称取烘干样 10.00 g 置于 100 mL 碘量瓶中, 加入 5 mg/kg 1,2,4-三氯苯标样 3 mL 并用封口膜密封瓶口, 陈化 7 ~ 10 d 后备用。

稳定性研究: 设置不同的超声波提取过程: ①超声波处理时间 15 min、水浴温度 25 ℃, 功率分别为 20、35、50 W; ②超声波处理功率 35 W、水浴

* 收稿日期: 2004-06-23

基金项目: 国家“985工程”基金资助项目, 中山大学“百人计划”重点资助项目

作者简介: 万大娟(1975年生), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 贾晓珊, E-mail: eesjxs@zsu.edu.cn

温度 25 ℃, 时间分别为 1、5、15、60、120 min;
③超声波处理功率 35 W、时间 15 min, 水浴温度分别为 25、35、45 ℃。每一过程首先吸取 1, 2, 4- 三氯苯标样 (5mg/kg) 2 mL 于 50 mL 碘量瓶中, 封口膜密封瓶口。在以上各条件下进行处理后定容至 25 mL, 进气相色谱仪分析, 以处理后残留浓度占原始浓度的百分比率评价其分解程度。

处理条件筛选研究: 设置不同的超声波提取过程, 分析陈化样品中 1, 2, 4- 三氯苯含量: ①设置其它条件一致, 超声波处理功率分别为 20、35、50 W; ②设置其它条件一致, 超声波处理时间分别为 15、30、60、120 min; ③设置其它条件一致, 超声波的水浴温度分别为 25、35、45 ℃。④设置其它条件一致, 超声波处理的提取剂分别为石油醚- 丙酮混合溶剂 (体积比 1 : 1, 下同)、石油醚- 丙酮混合溶剂 (4 : 1)、正己烷- 丙酮混合溶剂 (1 : 1) 和正己烷- 丙酮混合溶剂 (4 : 1)。

色谱条件: ①气相色谱仪带 ECD 检测器; ②色谱柱为毛细柱 AC 5 (5% phenyldimethyl polysiloxane), 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 固定相膜厚 0.22 μm; ③载气为高纯氮 (纯度 ≥ 99.999%), 分流进样 (分流比 1 : 20), 载气流量 30 mL/min, 柱流量 1.25 mL/min, 隔点吹扫流量 3 mL/min; ④进样口温度 260 ℃、色谱柱温度 260 ℃ (恒温分析)、检测器温度 280 ℃。

1.3 标准曲线配制

用石油醚逐级稀释配制浓度为 0.001、0.01、0.1、1 和 5 mg/kg 的 1, 2, 4- 三氯苯标准溶液, 以上述色谱条件进行样品分析并绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 1, 2, 4- 三氯苯在超声波提取中的稳定性

超声波有可能使有机物分解^[9, 10]。本研究首先检验不同超声波提取过程中超声波辐射对 1, 2, 4- 三氯苯的分解程度。

试验结果表明, 在一定的超声波处理功率、温度和时间范围内, 随着功率的增加, 处理时间的加长及温度的增高, 超声波辐射对 1, 2, 4- 三氯苯的降解程度逐渐增大。但总体来看降解比率很小, 最低仅为 0.44%, 最大也未超过 5.16%, 可以认为在超声波处理过程中 1, 2, 4- 三氯苯较为稳定。因此选择适宜的处理条件用超声波法提取土壤或沉积物中的 1, 2, 4- 三氯苯是可行的。

2.2 超声波提取条件的筛选

2.2.1 超声波强度。如图 1 (a) 所示: 随着超声波功率增大, 回收率逐渐降低。超声波功率 20W 时, 回收率最高, 为 87.38%; 超声波功率 35W 时, 回收率 80.81%; 超声波功率 50W 时, 回收率较低, 为 78.69%。由此可知, 超声波功率较大时, 有可能会 导致 1, 2, 4- 三氯苯的分解, 因此可选择较低的超声波功率 20W 为提取条件。

2.2.2 处理时间。图 1 (b) 的结果表明, 超声波处理时间越长, 回收率越高。处理时间为 15、30、60 和 120min 时的回收率分别为 76.23%、80.81%、91.97% 和 95.05%。但由于过长的超声波处理不适应大批量样品测定的需求, 建议可选择既有相对高的回收率又不至于处理时间过长的 60 min 为适宜提取条件。

2.2.3 处理温度。回收率和超声波处理温度的关系显示于图 1 (c) 中, 随着提取水浴温度的增加, 回收率逐渐增大。分别为: 25℃时 80.81%、35℃时 90.80%、45℃时 95.35%。但考虑到温度太高会导致溶剂挥发, 及过多的加热能量消耗。因此选择超声水浴温度为 35℃较为适宜。

2.2.4 提取剂。不同提取剂提取土样的回收率试验表明以石油醚- 丙酮混合溶剂 (1 : 1) 为提取剂提取土样的回收率较高 (87.09%)。优于以石油醚- 丙酮混合溶剂 (4 : 1)、正己烷- 丙酮混合溶剂 (1 : 1) 和正己烷- 丙酮混合溶剂 (4 : 1) 为提取剂的提取效果, 其回收率分别为 85.21、82.74、80.10%。

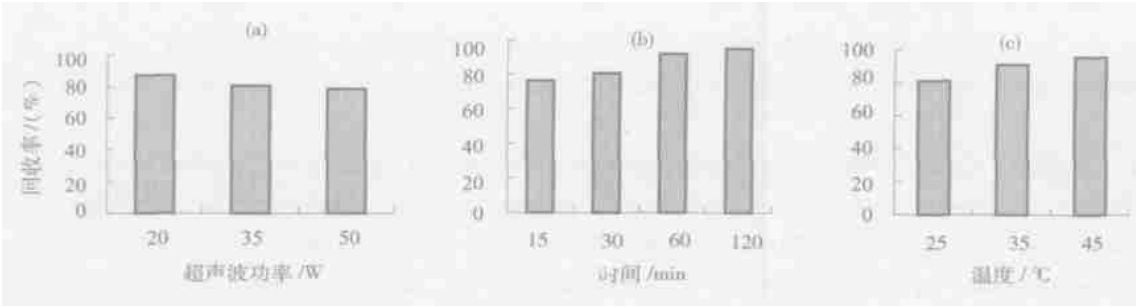


图 1 不同超声波处理条件提取 1, 2, 4- 三氯苯的回收率

Fig 1 Recovery of 1, 2, 4- trichloro- benzene in different treatments of ultrasonic extraction

因此选择石油醚—丙酮混合溶剂 (1:1) 作为提取剂较为适宜。

2.3 三种不同提取方法的比较

采用不同的前处理方法提取土样中的 1, 2, 4—三氯苯, 其效率各有差异。分别于适宜条件下用索氏提取法、超声波提取法和浸泡振荡法提取陈化土样中 1, 2, 4—三氯苯的提取效率试验结果表明, 超声波提取法的提取效率最高 (87.09%); 索氏提取法的提取效率 (83.50%) 略低于超声波提取法, 但费时较长; 浸泡振荡法提取土样的提取效率则较低 (71.45%)。因此采用超声波提取法作为提取土样中 1, 2, 4—三氯苯的前处理方法是可行的。

2.4 最佳提取条件的精确度和灵敏度评价

根据以上的研究结果, 选择最适宜的超声波处理条件为: 超声波功率 20 W、提取温度 35 ℃、提取时间 60 min、采用石油醚—丙酮混合溶剂 (1:1) 为提取剂。

在此最适宜条件下设定一组平行实验来进行精确度评价, 回收率分别为 92.11、93.26、91.83 和 91.53%; 平均回收率 92.18%; 变异系数 0.82%。这一结果表明采用该最适宜的实验条件既有较高的回收率, 也能满足分析精确度的要求。

当土壤取样量为 10.00 g 时, 采用以上最适宜条件提取土样中 1, 2, 4—三氯苯的检测限为 0.0001 $\mu\text{g/g}$, 因此该方法灵敏度高, 可满足土壤中微量有机物定量分析要求。

3 结 论

本文的研究结果表明: ① 在一定的超声波处理功率、温度和时间范围内, 1, 2, 4—三氯苯较为稳定, 降解比率很小。② 最适宜的超声波处理条件为: 超声波功率 20W、提取温度 35 ℃、提取时

间 60min、提取剂为石油醚—丙酮混合溶剂 (1:1)。

③ 比较索氏提取法、超声波提取法和浸泡振荡法的提取效率, 以超声波提取法的回收率最高 (87.09%)。④ 超声波提取法的平均回收率 92.18%、变异系数 0.82%、检测限 0.0001 $\mu\text{g/g}$, 可满足土壤中微量有机物定量分析要求。

参考文献:

- [1] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 112—114.
- [2] 金相灿. 有机化合物污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 25—28.
- [3] 刘海玲, 于殿臣, 姚家彪等. 毛细管气相色谱法分析土壤中的优先有机污染物[J]. 应用生态学报, 1994, 5 (1): 106—109.
- [4] WU Y, ZHANG J, ZHOU Q. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems [J]. Environmental Pollution, 1999, 105: 143—150.
- [5] 吉林农业环境保护监测站. 农业环境保护技术手册 [M]. 长春: 吉林出版社, 1990: 370—372.
- [6] VENKATESAN M A, DE LEON R P, VAN GEEN A, et al. Chlorinated hydrocarbon pesticides and poly-chlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay [J]. Marine Chemistry, 1999, 64: 85—97.
- [7] 任丽萍, 周启星, 宋玉芳等. 污染土壤和底泥中可提取态有机卤化物的分析方法研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 701—705.
- [8] 郎印海, 蒋新, 赵振华等. 土壤中 13 种有机氯农药超声波提取方法研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 291—296.
- [9] TEO K, XU Y, YANG C. Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8: 241—246.
- [10] OKUNO H. Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7: 261—264.

Ultrasonic Extraction of 1, 2, 4 trichlorobenzene in Soil and Sediment

WAN Da juan, LI Shun yi, SHU Yue hong, ZHANG Li, JIA Xiao shan

(School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Ultrasonic extraction GC of 1, 2, 4 trichlorobenzene in soil and sediment was studied in this paper. Results showed that the degradation rate of 1, 2, 4 trichlorobenzene was very low in different treatments of ultrasonic extraction and the ultrasonic extraction was the best of three extraction methods (ultrasonic, Soxhlet and shaking). The best ultrasonic extraction conditions were as follows: power 20 W, temperature 35 ℃, time 60min and the mixture of petroleum ether and acetone (1:1) as solvent. Under the best ultrasonic extraction conditions, the average recovery of 1, 2, 4-trichlorobenzene in samples was 92.18%, RSD 0.82% and the detection limit 0.0001 $\mu\text{g/g}$.

Key words: ultrasonic extraction; soil; sediment; 1, 2, 4 trichlorobenzene; trace organic contamination