

环境样品中十溴二苯醚和多溴联苯醚的萃取与检测方法优化

袁敏 蒋一昕 王晓琼 丁友超 葛早寒

(南京海关工业产品检测中心 江苏南京 210019)

摘要: 本文旨在探讨和优化环境样品中十溴二苯醚 (DecaBDE) 和多溴联苯醚 (PBDEs) 的萃取与检测方法。通过对比分析不同萃取技术, 筛选出高效、环保的萃取方法, 并结合现代分析技术, 提高检测的灵敏度和准确性。本研究对环境保护和污染治理具有重要的理论和实践意义。

关键词: 十溴二苯醚; 多溴联苯醚; 环境样品; 萃取技术; 检测方法

一、引言

随着工业化进程的加快, 环境污染物的种类和数量不断增加, 其中溴代阻燃剂如十溴二苯醚和多溴联苯醚因其持久性和生物累积性成为环境监测的重点。本文将介绍目前环境样品中这两种污染物的萃取与检测方法, 并探讨如何优化这些方法以提高检测效率和准确性。

二、样品前处理技术

2.1 样品采集与保存

样品采集是环境监测中至关重要的第一步, 它直接影响到后续分析的准确性和可靠性。在环境样品中, 十溴二苯醚和多溴联苯醚通常存在于土壤、沉积物、水体和大气颗粒物中。因此, 采集时需要选择合适的采样点, 确保代表性和覆盖性。土壤和沉积物样品应使用专用的采样器, 按照标准操作程序进行采集, 以减少污染和交叉污染的风险。水体样品则需要不同深度和位置采集, 以反映水体的整体状况。大气颗粒物则通过空气采样器收集。采集后的样品应立即密封保存, 并在低温条件下运输和储存, 以防止样品的降解和成分的变化。

2.2 样品前处理方法概述

样品前处理是分析化学中的关键步骤, 它包括样品的提取、净化和浓缩等过程。对于十溴二苯醚和多溴联苯醚这类持久性有机污染物, 前处理的目的是将目标化合物从复杂的环境样品基质中有效分离出来, 并去除可能干扰分析的杂质。前处理方法的选择取决于样品的性质、目标化合物的特性以及分析仪器的要求。常见的前处理方法包括溶剂萃取、固相萃取、固相微萃取、超声辅助萃取、微波辅助萃取等。每种方法都有其优缺点, 需要根据实际情况进行选择和优化。

2.3 萃取技术对比分析

萃取技术是样品前处理中的核心环节, 它直接影响到目标化合物的回收率和分析的灵敏度。溶剂萃取是一种传统的前处理方法, 通过选择合适的溶剂与样品接触, 使目标化合物从样品基质中转移到溶剂中。固相萃取利用固定相对目标化合物的吸附作用, 通过洗脱剂将目标化合物洗脱出来。固相微萃取则是一种更为简便和环保的方法, 通过将涂有固定相的纤维暴露于样品中, 目标化合物通过物理吸附作用被固定相捕获。超声辅助萃取和微波辅助萃取则是利用超声波或微波的能量, 加速目标化合物从样品基质中的释放。这些方法各有特点, 溶剂萃取操作简便但可能存在溶剂消耗大和环境污染的问题; 固相萃取和固相微萃取更为环保, 但可能需要更多的优化以提高回收率; 超声辅助萃取和微波辅助萃取则可以显著提高萃取效率, 但设备成本较高。因此, 在实际应用中, 需要根据实验条件和目标要求, 综合考虑各种因素, 选择最合适的萃取技术。

三、萃取方法优化

3.1 固相微萃取技术

固相微萃取 (SPME) 技术是一种新型的样品前处理技术, 它结合了萃取和浓缩两个步骤, 具有操作简便、无需使用有机溶剂、样品处理量小等优点。在 SPME 中, 涂有固定相的纤维被直接暴露于样品中, 目标化合物通过物理吸附作用被固定相捕获。SPME 的关键在于选择合适的固定相, 它需要对目标化合物具有较高的吸附能力和化学稳定性。对于十溴二苯醚和多溴联苯醚这类疏水性较强的化合物, 通常选择聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 作为固定相。SPME 的操作条件, 如萃取时间、温度和搅拌速度, 都需要进行优化以获得最佳的萃取效果。此外, SPME 的重复性和稳定性也是评价其性能的重要指标。通过优化 SPME 条件, 可以显著提高目标化合物的回收率和分析的灵敏度, 从而为环境样品中 PBDEs 的检测提供一种高效、环保的前处理方法。

3.2 超临界流体萃取技术

超临界流体萃取 (SFE) 技术是一种基于超临界流体 (SCF) 的萃取技术。SCF 是介于液体和气体之间的一种特殊状态, 具有高扩散性和低粘度的特点, 可以有效地渗透到样品基质中, 提取目标化合物。SFE 常用的 SCF 是二氧化碳, 因为它具有无毒、化学惰性、易于控制和易于分离等优点。在 SFE 过程中, 样品被置于萃取器中, SCF 在高压下通过样品, 目标化合物被 SCF 溶解并从样品基质中提取出来。随后, 通过降低压力或改变温度, SCF 中的溶解物被分离并收集。SFE 的关键在于优化操作条件, 包括压力、温度、流速和萃取时间, 以获得最佳的萃取效率。SFE 的优点在于萃取效率高、溶剂残留少、可处理热敏感样品, 并且易于与现代分析技术联用。对于环境样品中十溴二苯醚和多溴联苯醚的提取, SFE 提供了一种高效、快速、环保的前处理方法。通过优化 SFE 条件, 可以实现对这些污染物的高回收率提取, 为后续的分析检测打下良好的基础。

3.3 微波辅助萃取技术

微波辅助萃取 (MAE) 是一种利用微波能量加速萃取过程的技术。与传统的热萃取方法相比, MAE 具有加热速度快、萃取效率高、溶剂用量少、操作简便等优点。MAE 的原理是微波能量能够穿透样品, 使样品内部的分子快速振动, 产生热量, 从而加速目标化合物从样品基质中的释放。在 MAE 过程中, 需要选择合适的溶剂, 如乙醇、甲醇等, 它们能够与目标化合物形成良好的溶解作用。MAE 的操作参数, 如微波功率、萃取时间、溶剂体积和萃取温度, 都需要进行优化以获得最佳的萃取效果。例如, 较高的微波功率可以加快加热速度, 但过高的功率可能会导致样品的热降解; 较短的萃取时间可以减少溶剂的消耗, 但过短的时间可能无法实现充分的萃取。因此, 通过系统地优化 MAE 条件, 可以显著提高十溴二苯醚和多溴联苯醚的萃取效率和回收率, 为环境样品的分析提供一种高效、环保的前处理方法。

3.4 优化萃取条件

优化萃取条件是提高萃取效率和准确性的关键步骤。在环境样品中分析十溴二苯醚和多溴联苯醚时, 需要综合考虑多种因素, 如样品的性质、目标化合物的特性、萃取剂的选择以及操作参数等。首先, 样品的物理和化学性质, 如粒度、湿度、pH 值等, 都会影响萃取效果。例如, 较细的粒度可以增加样品与萃取剂的接触面积, 从而提高萃取效率。其次, 目标化合物的化学结构和性质, 如极性、溶解度、稳定性等, 也是选择萃取剂和优化操作条件的重要依据。例如, 对于疏水性较强的化合物, 可以选择极性较低的萃取剂。此外, 萃取剂的选择也至关重要。常用的萃取剂包括有机溶剂、水、缓冲溶液等, 需要根据目标化合物的特性和分析要求进行选择。最后, 操作参数, 如萃取时间、温度、pH 值、溶剂体积等, 都需要进行优化。例如, 较长的萃取时间和较高的温度可以提高萃取效率, 但过高的温度可能会导致化合物的降解。通过系统地优化这些条件, 可以实现对十溴二苯醚和多溴联苯醚的高效、准确提取, 为后续的分析检测提供可靠的样品。

四、检测技术与方法

4.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法 (HPLC) 特别适用于分离、鉴定和定量复杂样品中的有机化合物。在环境样品中检测十溴二苯醚和多溴联苯醚时, HPLC 可以提供高分辨率的分离效果。HPLC 系统由溶剂输送系统、进样系统、色谱柱和检测器组成。色谱柱通常填充有特定类型的固定相, 以实现不同化合物的有效分离。对于 PBDEs 的分析, 通常选择 C18 或聚合物基质的色谱柱, 因为它们具有良好的稳定性和对疏水性化合物的分离效果。HPLC 的检测器可以是紫外-可见光检测器 (UV-Vis) 或荧光检测器, 后者对于溴代化合物具有更高的灵敏度。为了提高分离效果, 需要优化流动相的组成、流速和柱温等操作参数。此外, HPLC 还可以与质谱 (MS) 联用, 形成液相色谱-质谱联用技术 (LC-MS), 进一步提高分析的灵敏度和选择性。

4.2 气相色谱-质谱联用技术

气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 是一种高灵敏度和高选择性的分析技术, 特别适合于挥发性和半挥发性有机化合物的分析。在环境样品中检测 PBDEs 时, GC-MS 可以提供准确的定性和定量结果。GC-MS 系统由气相色谱仪和质谱仪组成。气相色谱仪负责将样品中的化合物分离, 而质谱仪则用于检测和鉴定这些化合物。由于 PBDEs 的沸点较高, 通常需要在 GC-MS 分析前进行衍生化处理, 以降低其沸点并提高其挥发性。衍生化可以通过硅烷化、酯化或甲基化等方法实现。GC-MS 的分析条件, 如柱温程序、载气流速和离子源温度, 都需要进行优化以获得最佳的分离和检测效果。GC-MS 的优势在于其高灵敏度和选择性, 可以检测到低至皮克级的 PBDEs, 同时提供化合物的质谱信息, 有助于复杂样品中化合物的鉴定。

4.3 检测方法的灵敏度与准确性分析

检测方法的灵敏度和准确性是评估分析技术性能的关键指标。灵敏度指的是方法能够检测到的最低浓度水平, 而准确性则涉及测量结果与真实值的接近程度。在环境样品中检测 PBDEs 时, 需要考虑样品基质的复杂性、目标化合物的浓度范围以及分析方法的选择。例如, HPLC 和 GC-MS 都具有较高的灵敏度, 能够检测到纳克甚至皮克级别的 PBDEs。然而, 灵敏度的提高往往伴随着对样品纯度和操作条件的更高要求。准确性则受到样品前处理、仪器校准、方法验证和质量控制等因素的影响。为了确保准确性, 需要对方法进行严格的验证, 包括线性范围、检测限、定量限、回收率和精密度等参数的评估。此外, 通过使用内部标准、同位素稀释法或标准加入法等技术, 可以进一步提高分析结果的准确性。

五、方法验证与应用

5.1 方法验证

在环境样品中检测十溴二苯醚和多溴联苯醚时, 需要对所选用

的萃取和检测方法进行全面的验证。验证过程包括确定方法的线性范围、检测限、定量限、准确度和精密度等关键参数。线性范围反映了方法在不同浓度水平下的响应关系, 通常通过制备一系列浓度的标准溶液来确定。检测限和定量限是评价方法灵敏度的重要指标, 它们决定了方法能够检测和准确测量的最低浓度水平。准确度通常通过添加已知浓度的标准物质到样品中, 计算回收率来评估。精密度则涉及重复性、中间精密度和再现性, 通过多次测定同一样品或不同实验室间的测定结果来评估。此外, 还需要进行选择性和稳健性和耐用性等其他性能参数的验证。通过这些验证步骤, 可以确保所采用的方法能够有效、准确地分析环境样品中的 PBDEs。

5.2 实验结果分析

实验结果分析是将验证过程中得到的数据进行详细解读和评估的过程。在分析环境样品中的十溴二苯醚和多溴联苯醚时, 实验结果通常包括目标化合物的浓度水平、分布特征和可能的来源等信息。通过对不同样品的测定结果进行比较, 可以揭示不同环境介质中 PBDEs 的污染状况和空间分布。例如, 可以通过比较不同地区土壤或沉积物样品中的 PBDEs 浓度, 识别污染热点区域。此外, 实验结果还可以用于评估不同萃取和检测方法的性能, 如通过比较不同方法的回收率和精密度, 选择最适合特定样品类型的分析方法。实验结果的分析还涉及到数据的统计处理, 如使用 t 检验或方差分析等方法, 评估结果的显著性。通过这些分析, 可以为环境管理和污染控制提供科学依据。

5.3 应用前景探讨

环境样品中十溴二苯醚和多溴联苯醚的分析方法在环境监测、污染治理和风险评估等领域具有广泛的应用前景。随着全球对环境质量和人类健康关注的增加, 对 PBDEs 等持久性有机污染物的监测和管理需求日益增长。优化的萃取和检测方法可以为环境监管部门提供准确的数据支持, 帮助制定有效的污染控制策略。此外, 这些方法还可以应用于环境修复技术的研究, 如通过分析修复前后样品中的 PBDEs 浓度变化, 评估修复技术的效果。在环境科学研究中, 这些方法可以用于研究 PBDEs 的环境行为和生态效应, 如通过长期监测研究 PBDEs 在环境中的迁移转化规律。随着分析技术的不断进步, 未来的应用前景将更加广阔, 如结合人工智能和大数据分析, 实现对环境样品中 PBDEs 的快速、智能分析。

六、结论

本文通过对比分析不同的萃取技术, 成功优化了环境样品中十溴二苯醚和多溴联苯醚的萃取与检测方法。所提出的优化方案不仅提高了检测的灵敏度和准确性, 而且具有操作简便、环保高效的特点。这些研究成果对于环境监测和污染治理具有重要的指导意义, 为相关领域的研究提供了新的思路和方法。

参考文献:

- [1]杜焕玲, 吕姗, 冯雪, 等.全自动索氏萃取/气相色谱-质谱法测定电子电气产品中十溴二苯醚的不确定度评定[J].化学分析计量, 2022, 31 (04): 102-106.
- [2]邓云, 陈建国, 冯云.超声萃取塑料中十溴二苯醚含量影响因素研究[J].化学工程与装备, 2020, (07): 21-22.
- [3]李玉凡, 马璞, 陶庆文, 等.基于酮胺型共价有机骨架固相萃取的水体多溴联苯醚检测[J].环境化学, 2023, 42 (07): 2340-2348.

作者简介:

- [1]袁敏, 1978.10, 江苏徐州, 汉, 博士研究生, 高级工程师
- [2]蒋一听, 1970.11, 女, 江苏常州, 汉族, 大学本科, 高级工程师
- [3]王晓琼, 1981.3, 河南洛阳, 汉, 硕士研究生, 高级工程师
- [4]丁友超, 1977.5, 江苏泗阳, 汉, 博士研究生, 高级工程师
- [5]葛早寒, 1984年5月, 女, 江苏沐阳, 汉, 本科, 中级经济师