

方法 3535A

固相萃取 (SPE)

SW-846 系列方法并不是用来培训分析人员的手册。因此,编写方法时假设使用该方法的分析人员以前至少培训过最基本的化学分析原理和固相萃取技术。

另外,除了那些参数确定的分析之外,SW-846 方法是一套导则性的方法,其中包含如何开展一项分析过程或技术的一般信息,一个实验室可将其作为生成其自有详细标准操作流程(SOP)的基本起点,既可一般性地自用,也可用于特定项目应用。本方法中的效果数据仅用于指导性的目的,而不是且一定不能用作以实验室认证为目的的质量控制(QC)验收的绝对标准值。

1.0 范围和应用

1.1 本方法是用固相萃取(SPE)介质将目标有机分析物从水性样品中分离出来的过程。它描述了从水性基质——包括地下水、工业废水和 TCLP (毒性特征浸出程序,方法 1311) 渗滤液——中萃取多种有机化合物的条件。该方法描述了使用膜片式萃取介质萃取 9 组分析物,和使用小柱式萃取介质萃取 2 组分析物。如 6.0 节中所述,也可以使用其他固相萃取介质。萃取程序取决于所感兴趣的分析物,对于不同组的分析物和不同的萃取介质,其萃取程序各不相同。目前已评估过的各组分析物列于下表,同时列出的还有已评估过的萃取介质和分析测定方法,可以从中找到相应的效果数据。

分析物组别	萃取介质类型	测定方法
酞酸酯类(邻苯二甲酸酯类,塑化剂)	膜片	8061
有机氯农药	膜片	8081
多氯联苯(PCBs)	膜片	8082
有机磷农药	膜片	8141
硝基芳烃和硝胺	膜片和小柱	8330
爆炸物*	膜片和小柱	8095
含有有机氯农药的 TCLP 渗滤液	膜片	8081
含有半挥发物的 TCLP 渗滤液	膜片	8270
含有苯氧羧酸除草剂的 TCLP 渗滤液	膜片	8321

* 包括方法 8095 中所列的硝基芳烃、硝胺和硝酸酯类

1.2 本技术也适用于其他半挥发或可萃取化合物。只要分析物在使用加标样品基质时有足够好的效果(例如,回收率 70-130%,或满足特定方法的回收率标准),并且有相应本手

册所列 8000 系列测定方法，本技术还可用于其他目标分析物或可使用其他固相介质和萃取溶剂。仅使用不含任何有机相的试剂级水并不足以完成这种效果测试；效果评价必须由来自实际样品基质的数据支持。

1.3 本方法可能不适合含有超过 1% 悬浮固体物的水相样品。但是，如果根据特定的测试项目目标和数据用途，颗粒物并不被当作样品组成部分，那么可以在量取所要萃取的液体之前，先使样品沉淀。如果颗粒物过多，且需要萃取全部样品，则样品须当作为一个多相样品对待，如第二章所述。

1.4 本方法还提供了浓缩萃取液和转换溶剂的程序。

1.5 在《安全饮用水法案》的某些方法中，固相萃取也称为液固萃取。

1.6 在使用本方法之前，建议分析人员查阅一下整个分析过程可能用到的每个程序的基础方法（例如，方法 3500，3600，5000，和 8000），可以获得质量控制程序、开发质控接受标准、计算和一般导则等额外信息。分析人员还应查阅本手册前面的声明和第二章中的信息，以了解在选择方法、装置、材料、试剂和耗材方面有怎样的灵活性，以及在展示所用技术适合于目标分析物，目标基质和所关注浓度上，分析人员有哪些职责。

另外，建议分析人员和数据使用者，除非法规中明确规定，相应于联邦测试要求，使用 SW-846 方法并不是强制性的。本方法中包含的信息由 EPA 提供，可作为分析人员和监管人士的导则和判据，以生成能满足应用数据质量目标的结果。

1.7 本方法的使用者仅限于有经验的人员，或在其监督之下使用。每个分析人员必须证明有能力用本方法测出可接受的结果。

2.0 方法概要

2.1 样品制备程序因分析物组别不同而不同。对某些组分析物的萃取，样品的 pH 要在萃取前调至特定值（见 11.2 部分）。其他组则不需要调 pH 值。

2.2 在必要的 pH 调节之后，使一份量好体积的样品流过固相萃取介质（膜片或小柱），它固定于一个可真空过滤样品的萃取装置中。

2.3 目标分析物由相应的溶剂（见 11.7 和 11.8.7）从固相介质上洗脱，收集于接收容器中。如有需要，所得溶剂萃取液经无水硫酸钠干燥并浓缩。

2.4 根据特定分析的需要，浓缩的萃取液可能要转换溶剂，以适合后续的净化程序（见 3600 系列方法）或测定目标分析物的测定程序（见 8000 系列方法）。

3.0 定义

参考第一章和制造商说明书，以获得与本方法相关的定义。

4.0 干扰

4.1 溶剂、试剂、玻璃器皿和其他样品处理器件可能对样品分析造成人为影响和干扰。所有这些物料都须经方法空白试验以证明在分析条件下不会产生干扰。可能有必要选择指定试剂，并在全玻璃系统中蒸馏纯化溶剂。参考每个要用到的方法以获得质量控制程序指引，参考第四章以获得玻璃器皿的一般指引。参考方法 3500 以获得关于干扰和质量控制的其他信息。

4.2 在碱性萃取条件下，已证明某些分析物会分解。有机氯农药可能脱氯，邻苯二甲酸酯可能水解。这些反应的速度随 pH 值的上升和反应的时间而增加。

4.3 键合相硅胶（如 C18）在长时间接触 pH 值小于 2 或大于 9 的水相样品后会水解。在 pH 值范围的两极与水样长时间接触后，水解会加剧。水解会降低萃取效率或引起基线的不规则。当水解引起问题时，应考虑使用苯乙烯二乙烯基苯（SDB）萃取膜片。

4.4 邻苯二甲酸酯是一种无处不在的实验室污染物。本方法中应使用全玻璃萃取装置，因为在刚性塑料成型时，邻苯二甲酸酯被用作释放剂，而在弹性管材中用作塑化剂。应当进行方法空白试验，证明硫酸钠或其他本法所列试剂没有受到邻苯二甲酸酯污染。

4.5 样品的颗粒物可能堵塞固相介质，造成样品萃取速度极慢。如果堵塞严重，使用适当的助滤剂可缩短萃取时间，且不影响方法效果。即使使用了助滤剂，本方法对含有高浓度（>1%）悬浮固体的水性样品可能也不适用，因为如果使用的溶剂体积小且接触时间短，萃取效率可能不够高。

5.0 安全

5.1 本方法并未完全表述所有与其使用相关的安全问题。实验室要负责保持安全的工作环境，并要提供一份提醒文件，列明“职业安全与卫生条例”（OSHA）中安全处置本方法中所列化学品的规定。

5.2 在处置含有爆炸物的样品时，仔细按照本方法中关于浓缩的说明。否则，**可能有爆炸危险！**

6.0 设备和耗材

本手册中提及商品及其商业名称只是为了说明的目的，并非表明 EPA 为其背书和独家推荐。SW-846 方法中引用的产品和仪器装置代表的是在 EPA 方法开发或后续评估中的那些产品和装置。除本手册所列以外的玻璃器皿、试剂、耗材、设备和装置也是可以使用的，只要证明其对于所需应用具有适当的方法效果且经存档。本方法中所描述的装置和物料是基于提供给 EPA 的用膜片萃取八组分析物和用小柱萃取一组分析物的数据。也可使用其他固相萃取介质配置，只要证明其对于所需应用具有适当的方法效果且经存档。使用其他配置的 SPE 时，第 11.0 部分的程序描述需要修改。参考制造商的说明书以了解如何做这样的修改。

本部分不列出常用的玻璃器皿（如烧杯和烧瓶）。

6.1 固相膜片萃取系统——Empore™ 多歧管装置，可以固定三个 90 mm 过滤器的标准装置，或 6 个 47 mm 标准过滤器的装置，或等同者。如果能达到足够好的方法效果，且能满足项目质量控制要求，其他为固相介质而设计的手工操作的，自动化的，或机器人的样品制备系统均可用于本方法。

6.1.1 歧管站——Fisher Scientific 14-378-1B（3 工位），14-378-1A（6 工位），或等同者。

6.1.2 标准过滤装置——Fisher Scientific 14-378-2A（47-mm），14-378-2B（90-mm），或等同者，由一套样品瓶、夹子、砂芯盘和带有滴液尖的过滤头组成。

6.1.3 收集管——60-mL。收集管的内径和长度应当适于使标准过滤装置的滴液尖处于管颈以下，以防溅出。

6.1.4 过滤烧瓶——2-L，带有磨砂玻璃母接头（可选）。可用于在一套全玻璃标准过滤装置和接收瓶系统中进行膜片式萃取。

6.2 固相小柱萃取系统——Visiprep 固相萃取多路装置（Supelco）或等同的适于萃取小柱（见 6.4）的系统。

参考进行样品萃取所必须的玻璃仪器和硬件制造商的建议。

6.3 固相萃取膜片——Empore™，47-mm，90-mm，或等同者。膜片直径有 47-mm 和 90-mm 两种，由各种固相材料制成。也可使用其他固相材料，只要证明对感兴趣的分析物的效果足够好。表 1 中提供了选择特定膜片的指引。

6.3.1 C₁₈ 膜片——Empore™ 膜片，47-mm 直径（3M 产品号 98-0503-0015-5），90-mm 直径（3M 产品号 98-0503-0019-7），或等同者。

6.3.2 C₁₈ 快流量膜片——Empore™ 膜片，47-mm 直径（3M 产品号 98-0503-0138-

5), 90-mm 直径 (3M 产品号 98-0503-0136-9), 或等同者。对于那些即使用了助滤剂也难以过滤的样品, 这些膜片可能是更好的选择。

6.3.3 苯乙烯二乙烯基苯 (SDB-XC) 膜片——Empore™ 膜片, 47-mm 直径 (3M 产品号 98-0503-0067-6), 90-mm 直径 (3M 产品号 98-0503-0068-4), 或等同者。

6.3.4 苯乙烯二乙烯基苯反相磺化 (SDB-RPS) 膜片——Empore™ 膜片, 47-mm 直径 (3M 产品号 98-0503-0110-4), 90-mm 直径 (3M 产品号 98-0503-0111-2), 或等同者。

6.4 固相萃取小柱——Porapak® R SPE 装置, Waters 公司, 或等同者。其他固相介质也可使用, 只要证明对感兴趣的分析物有足够好的效果。

6.5 助滤剂 (可选)

6.5.1 助滤剂 400—— (Fisher Scientific 14-378-3, 或等同者)。

6.5.2 原位玻璃微纤维预过滤器—— (Whatman GMF 150, 1-um 孔径, 或等同者)。

6.6 干燥柱——22-mm 内径玻璃色谱柱, 带 PTFE 截止阀 (Kontes K-420530-0242, 或等同者)。

注意: 某些柱子中用来保持硫酸钠的玻璃砂芯盘在接触高度污染或粘稠的萃取液后很难清洁。适用于本方法的柱子使用一小块玻璃棉来保持干燥剂。

6.7 K-D (Kuderna-Danish) 装置

6.7.1 浓缩管——10-mL, 带刻度。有磨砂玻璃塞子用于短期储存时阻止萃取液蒸发。

6.7.2 蒸发瓶——500-mL, 或其他大小, 可容纳浓缩液体积。用弹簧或夹子连接于浓缩管。

6.7.3 三球大 Snyder 柱。



6.7.4 两球小 Snyder 柱（可选）。

6.7.5 弹簧——1/2 英寸。

6.8 溶剂蒸气回收系统——Kontes 545000-1006 或 K-547300-0000, Ace Glass 6614-30, 或等同者。

注意：推荐该玻璃仪器的目的是在使用 K-D 浓缩器进行蒸发浓缩（见 11.9 和 11.10）时回收溶剂。管理挥发性有机物空气排放的州、国家、当地市政府的法规可能要求引入这种装置。EPA 推荐这种再利用装置作为一种实施减排计划的方法。溶剂回收符合废物最小化和环境保护的倡议。

6.9 沸石——经溶剂萃取，大约 10/40 目（碳化硅，或等同者）。

6.10 水浴——可加热，带有同心环形盖，可控制温度于 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 内。应在通风柜内使用。

6.11 氮吹装置（可选）——N-Evap, 12 或 24 位（Organomation 112 型，或等同者）。

6.12 玻璃小瓶——大小适当，如 2-mL 或 10-mL，有 PTFE 衬垫螺口盖或压接顶盖，可储存萃取液。

6.13 pH 试纸——宽 pH 范围。

6.14 真空系统——可保持约 66 cm（26 英寸）汞柱真空。

6.15 量筒——适当大小。

6.16 移液管——一次性的

6.17 一次性小柱式过滤头，0.45 μm （Millex SR 或等同物）。

7.0 试剂和标样

7.1 所有试验中都须使用试剂级化学品。除非有其他说明，所有试剂要符合美国化学会分析试剂委员会的说明（只要存在这样的说明）。其他级别的试剂可能也可使用，只要首先确保试剂有足够高的纯度，使用时不会降低测定的准确性。试剂应存于玻璃器皿中，以免从塑料容器中渗出污染物。

7.2 试剂级水，不含任何有机物——如第一章的定义，本方法中提及的水或试剂水都是指脱除有机物的水。

7.3 硫酸钠（颗粒，无水）， Na_2SO_4 ——浅盘中 400°C 加热纯化 4 hr，或用二氯甲烷预先净化硫酸钠。

7.4 萃取前调节 pH 用的溶液

7.4.1 硫酸溶液（1:1 v/v）， H_2SO_4 ——将 50 mL 浓硫酸（比重 1.84）慢慢倒入 50 mL 试剂水中。

7.4.2 氢氧化钠溶液（10 N）， NaOH ——将 40 g NaOH 溶于试剂水中，并稀释至 100 mL。

7.5 萃取，淋洗，和溶剂转换

本方法已经由 11.0 推荐的溶剂组合验证过了。其他溶剂也可用于固相萃取，只要能证明对于目标分析物来说使用效果能满足项目要求即可。

萃取溶剂的选择取决于感兴趣的分析物，没有哪种单一溶剂能普遍适用于所有各组分析物。不论用哪种溶剂，包括那些在本方法中特别列出的，分析人员必须证明其对感兴趣的分析物在目标浓度水平上有足够好的效果。最低限度上，该证明要包含方法 3500 中描述的用清洁参照基质进行的熟练度初始证明。方法 8000 描述的程序可以用来针对这种证明实验，以及基质加标和实验室对照样品结果建立效果标准。

至少，所有溶剂必须是农药级质量的或等同的。使用前应将溶剂脱气。

7.5.1 二氯甲烷，

7.5.2 己烷，

7.5.3 乙酸乙酯，

7.5.4 乙腈，

7.5.5 甲醇，

7.5.6 丙酮，

7.5.7 甲基-特-丁基醚（MTBE），

7.5.8 异丙醇，

8.0 样品采集，保护和储存

见本方法的 11.1 和 11.2。也见第四章的导言，“有机分析物”章节，方法 3500，以及要用到的指定测定方法。

9.0 质量控制

9.1 参考第一章关于质量保证（QA）和质量控制（QC）协议的指引。当 QC 导则间存在不一致的情况时，方法特定 QC 标准的主导作用高于技术特定标准和第一章中的标准，而技术特定标准高于第一章中的标准。任何数据收集工作中都应有一份有条理且成系统的计划文件，如《质量保证项目计划》（QAPP）或《采样和分析计划》（SAP），将项目目标和说明转化为针对那些将实施项目和评估结果的人员的指令。每个实验室应当保持一份正式的质量保证计划书。实验室还应保持关于所生成数据质量方面的记录文件。所有的数据单和质量控制数据都应保留以备参考或调查。

9.2 熟练度的初始证明

每个实验室必须针对清洁基质中的目标分析物，用每个样品制备加测定方法组合生成准确度和精密度合格的数据，以证明初始熟练度。不论是新员工培训时还是大的仪器变更时，实验室还必须能重复熟练度证明过程。关于如何完成熟练度证明，见方法 8000。

9.3 首先，在处理任何样品前，分析人员应当证明所有的与样品和试剂接触的设备部件都不会产生干扰。这可以通过方法空白来完成。作为连续检查，每次样品萃取、净化并测定时，以及当试剂有所改变时，都应制备方法空白并分析目标分析物，以防实验室的长期污染。

9.4 任何方法空白、基质加标样品、或重复样品应当进行与实际样品一样的样品分析程序（11.0）。

9.5 使用本方法时，应当将标准质量保证规范纳入适当的系统性计划文件和实验室 SOP 中。所有的仪器操作条件应予记录。

9.6 也可参考方法 3500 中的萃取和样品制备质量控制程序和用到测定 QC 程序的测定方法。

9.7 如果适当的测定方法中列有替代物（surrogate），就应在萃取前将其加入到所有样品中。见方法 3500 和 8000，以及其他适用方法。

9.8 如前所述，使用任何萃取技术，包括固相萃取，应当有相应的支持数据来证明对于基质中目标浓度上的目标分析物来说，特定溶剂系统和操作条件是有足够效果的。

10.0 校准和标准化

本萃取方法没有直接相关的校准和标准化步骤。

11.0 程序

对于大多数有机分析物来说，固相萃取程序都是非常相似的。样品制备（11.1），pH 调节（11.2），安装萃取装置（11.3）的程序，以及萃取液浓缩的信息对所有分析物一般都是适用的。膜片淋洗（11.4），膜片活化（11.5），样品萃取（11.6）和样品洗脱（11.7）的程序对于不同组的分析物是有变化的。第 11.8 节中提供了使用 SPE 小柱技术萃取硝基芳香烃、硝胺和爆炸物的程序信息。第 11.9 节提供了 K-D 浓缩技术的程序信息。如需进一步浓缩，第 11.10 提供了小 Snyder 柱技术和氮吹技术。

11.1 样品制备

本方法中描述的特定程序中大多数是针对 1L 的名义样品量，因为这个大小的样品常用于其他萃取方法，如分液漏斗或连续液液萃取。当总的分析灵敏度不重要，或是预计目标分析物的浓度较高时，本方法还可能采用更小的样品体积。但是，这时最好使用容积匹配的容器来容纳样品。为达到最佳分析结果，应萃取全部样品。

水性样品的萃取有几个主要困难，必须在样品制备时即予以考虑。第一，如果特定项目要求表明目标分析物与样品中的颗粒物结合，样品制备程序必须确保原始样品中的所有颗粒物都处于被萃取的样品中。但是，如果样品中固体物超过 1%，全部萃取时，固相介质的萃

取效率可能受影响。在某些应用中，根据项目声明的目标和数据使用的目的，希望定量的可能只是可溶组份。这些情况下，含有颗粒物的样品可能需要在量取要萃取的样品体积前先沉淀。反之，如果有大量颗粒物存在，且需要的是总的组份浓度，需要将样品分相，水相使用本方法萃取，固相的萃取方法则取决于目标分析物。样品的两相萃取液既可各自分析，也可合并后作单一分析。第二，有机分析物的大多数是憎水的，会优先吸附于样品容器表面。为此，大多数萃取方法都已说明，在样品转移到萃取装置中后，样品容器应当向装置中加入溶剂清洗样品瓶。也就是说，一般不宜只萃取一个样品容器中的部分样品，如，1-L 样品瓶中只取出 250 mL 样品。

适宜的样品体积取决于结果的使用目的，一般是要满足项目目标所要求的灵敏度（见第二章）。理想条件下，样品采集时应完全充满容器。样品的采集一般不要多出来，也不能有顶空。因此，一个 1-L 的容器就采 1 L 样品，250 mL 的样品就用一个 250 mL 容器，而不能用一个 1-L 容器。

警告：光线的存在可能引起几种多环芳烃的光降解。如果这组化合物中包含目标分析物，样品的萃取应当避开光源，最好在黑暗环境中进行。

如果有任何适用的替代物和基质加标化合物，要在原始容器中添加。然后将容器再次盖紧，摇动使加标分析物与样品混匀。对于某些组的分析物，需要调样品 pH 值至一个预定的值（见表 1）。有必要调 pH 值时，应当在替代物和基质加标物（如适用）加入并与样品混匀之后进行。否则，这些化合物的回收率将与样品中目标分析物回收率不再相关。

如果不可能通过这种方式，则要取一部分样品到量筒中再加标。但是，这种情况下，分析人员必须特别小心将样品摇动混匀，确保颗粒物均匀分布，且必须记录容器未被淋洗这一事实。

注意：本方法不适于固体物含量高于 1% 的水性样品，因为这种样品难于过滤，且小的溶剂体积和很短的接触时间会造成萃取效率下降。如果颗粒物显著减慢或阻碍过滤，可能要用其他更合适的萃取方法。

11.1.1 在样品容器外壁标记样品液面位置，便于以后检查所用样品体积。容器口封紧，摇动样品容器数分钟，确保颗粒物在样品中均匀分布。

11.1.2 用 1 L 试剂水，或体积与样品相当的水（例如，对 250 mL 的样品就用 250 mL 空白）准备方法空白。应在量筒、烧杯或其他合适的容器中准备空白。第一章提供了方法空白制备频率的指引。

11.1.3 加入测定方法中所列的替代物到原始容器中的样品和空白中。

11.1.4 摇动样品混合替代物，使样品静置数分钟。这使替代物可在样品中溶解，并使颗粒物在加标后沉淀，这样可以加速过滤。

11.1.5 将列明的基质加标物加入原始容器中的代表性重复样品中。第一章或测定方法中提供了基质加标制备过程的频度指引。对于膜片式萃取，向样品加标后再加入 5 mL 甲醇。混匀基质加标样品，如第 11.1.4 所述，静置。

11.1.6 如果用到可能造成萃取液损失的净化程序，相应地调整替代物和加标的量。在方法 3640 GPC 净化中，可能需要将标准物质加倍以补偿萃取浓缩液在向 GPC 柱上样时一半的损失。

11.2 pH 调节

用宽范围 pH 试纸检查样品的 pH 值，如有必要，调节 pH 至下表所列的范围。如果需要 pH 调节，应当在原始容器中进行，以确保分析物不会因沉淀和絮凝而损失。任何调节 pH 的操作应在加入替代物和基质加标物之后进行，使其可以与目标分析物以同样的方式受到 pH 的影响。

警告：根据目标分析物的不同，可能要在采集样品时脱氯。任何调节 pH 的操作总是要在脱氯步骤之后进行。

注意：酸性除草剂化合物的固相萃取效率受 pH 影响非常大。如果要从 TCLP 渗滤液或其他样品中萃取酸性除草剂，应在萃取前将 pH 调至 1.0。

分析物组别	萃取时的 pH
酞酸酯类（邻苯二甲酸酯类，塑化剂）	5-7
有机氯农药	5-9
多氯联苯（PCBs）	5-9
有机磷农药	保持收样时的值
硝基芳烃和硝胺	保持收样时的值
爆炸物*	保持收样时的值
含有有机氯农药的 TCLP 渗滤液	如 TCLP 结果
含有半挥发物的 TCLP 渗滤液	如 TCLP 结果
含有苯氧羧酸除草剂的 TCLP 渗滤液	1.0

11.3 安装萃取装置

11.3.1 多盘萃取时，使用 47 mm 或 90 mm 萃取盘，要组装一套歧管装置。单盘萃

取时，使用 47 mm 或 90 mm 萃取盘，使用带有标准过滤装置（图 1）的滤瓶。一般适用于各组分析物的萃取盘列于下面和表 1 中。

分析物组别	萃取盘介质
酞酸酯类（邻苯二甲酸酯类，塑化剂）	C ₁₈
有机氯农药	C ₁₈
多氯联苯（PCBs）	C ₁₈
有机磷农药	SDB-RPS
硝基芳烃和硝胺	SDB-RPS
爆炸物*	SDB-RPS
含有有机氯农药的 TCLP 渗滤液	SDB-XC
含有半挥发物的 TCLP 渗滤液	SDB-XC
含有苯氧羧酸除草剂的 TCLP 渗滤液	SDB-XC

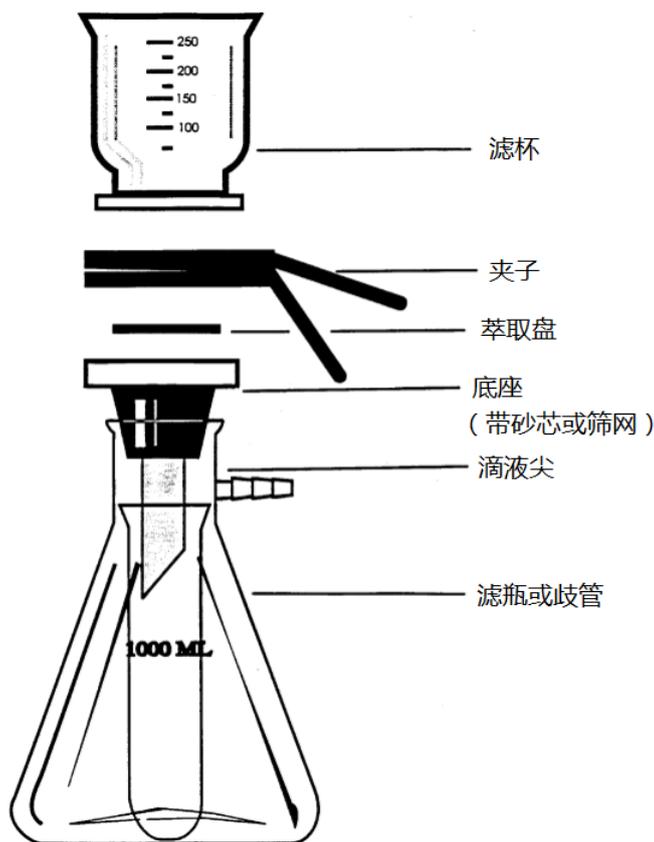


图 1 单个盘式萃取装置举例

对于硝基芳香烃、硝胺和爆炸物，样品也可以用 SPE 小柱进行萃取。用 Porapak R 或等同者，参照供应商的说明组装小柱装置，前进至 11.8。

11.3.2 如果样品含有大量的颗粒物，建议使用膜片时使用助滤剂或预过滤器。推荐

使用 Empore™ 助滤剂 400, Whatman GMF 150 或等同的预过滤器。

11.3.2.1 组装标准过滤装置后, 向萃取膜片顶部倒上约 40 g 助滤剂 400。

11.3.2.2 或者, 在玻璃滤杯夹入标准过滤装置前, 将 Whatman GMF 150 置于萃取膜片之上。

11.3.2.3 如果对硝基芳香烃、硝胺和爆炸物采用小柱萃取 (11.8), 不可使用助滤剂。

11.4 清洗萃取装置

使用前, 萃取膜片必须经过两次分开的清洗步骤, 通常使用不同溶剂。使用前用溶剂清洗萃取装置的步骤取决于目标分析物和样品基质。

11.4.1 第一步清洗

下表列示了推荐的第一步清洗溶剂。

分析物组别	第一步溶剂清洗体积
酞酸酯类 (邻苯二甲酸酯类, 塑化剂)	20 mL 二氯甲烷
有机氯农药	20 mL 二氯甲烷
多氯联苯 (PCBs)	20 mL 二氯甲烷
有机磷农药	5 mL 丙酮
硝基芳香烃和硝胺	5 mL 乙腈
爆炸物*	5 mL 丙酮
含有有机氯农药的 TCLP 渗滤液	5 mL 丙酮
含有半挥发物的 TCLP 渗滤液	5 mL 丙酮
含有苯氧羧酸除草剂的 TCLP 渗滤液	5 mL 乙腈

用上表列示体积的溶剂, 淋于玻璃滤杯的内壁, 清洗萃取装置和膜片。用真空抽少量溶剂通过膜片。关闭真空, 使膜片浸泡约一分钟。将剩余的溶剂抽过膜片, 使膜片干燥。

11.4.1.1 如使用助滤剂, 要调整所有清洗溶剂的体积, 以使整个滤床被浸没。

11.4.1.2 后续活化步骤中, 这些体积应予调整, 使溶剂液面总保持在整个滤床以上。

11.4.2 第二步清洗

下表列示了推荐的第一步清洗溶剂。

分析物组别	第二步溶剂清洗体积
酞酸酯类（邻苯二甲酸酯类，塑化剂）	10 mL 丙酮
有机氯农药	10 mL 丙酮
多氯联苯（PCBs）	不需要
有机磷农药	5 mL 甲醇
硝基芳烃和硝胺	15 mL 乙腈
爆炸物*	15 mL 异丙醇
含有有机氯农药的 TCLP 渗滤液	5 mL 乙酸乙酯
含有半挥发物的 TCLP 渗滤液	5 mL 乙酸乙酯
含有苯氧羧酸除草剂的 TCLP 渗滤液	不需要

11.4.3 第三步清洗

第三步清洗只用于爆炸物。

分析物组别	第三步溶剂清洗体积
爆炸物	15 mL 甲醇

11.5 膜片活化

由憎水材料制成的萃取膜片不允许水通过，除非在用于样品萃取前将膜片用可与水混溶的溶剂预先湿润。这一步称为活化，所用溶剂取决于目标分析物。下表列示了对特定组分析物推荐的溶剂。

警告：从活化步骤开始，非常关键的是直到萃取步骤完成，膜片不能变干。如果膜片在活化期间偶然变干，该膜片的活化步骤必须在上样前再来一遍。

分析物组别	活化步骤
酞酸酯类（邻苯二甲酸酯类，塑化剂）	20 mL 甲醇，浸泡 1 min， 20 mL 试剂水
有机氯农药	20 mL 甲醇，浸泡 1 min， 20 mL 试剂水
多氯联苯（PCBs）	20 mL 甲醇，浸泡 1 min， 20 mL 试剂水
有机磷农药	5 mL 甲醇，浸泡 1 min，

	20 mL 试剂水
硝基芳烃和硝胺	15 mL 乙腈, 浸泡 3 min, 30 mL 试剂水
爆炸物*	20 mL 乙腈, 浸泡 3 min, 20 mL 乙腈 50 mL 试剂水 50 mL 试剂水
含有有机氯农药的 TCLP 渗滤液	5 mL 甲醇, 浸泡 1 min 15 mL 试剂水
含有半挥发物的 TCLP 渗滤液	5 mL 甲醇, 浸泡 1 min 15 mL 试剂水
含有苯氧羧酸除草剂的 TCLP 渗滤液	5 mL 甲醇, 浸泡 1 min 15 mL 试剂水

11.5.1 向萃取装置加入活化溶剂。开启真空直到有少量溶剂液滴通过膜片，确保膜片浸于溶剂中。关闭真空，根据上表列示的时长使膜片在溶剂中浸泡。

11.5.2 如果使用助滤剂，调整活化溶剂体积确保滤床在萃取完成前一直浸于溶剂下。

11.5.3 当浸泡时间结束，再开启真空，抽溶剂至留下一薄层。在膜片变干前关闭真空。

11.5.4 加入上表列示的脱有机物的试剂水，将水抽过膜片。在膜片变干前关闭真空，在膜片表面留下 2-3 mm 的水层。

11.5.5 用于爆炸物的膜片需要用乙腈两次淋洗，再用试剂水两次淋洗。

11.6 用 SPE 膜片萃取样品

11.6.1 完成清洗和活化步骤后，将样品倒入滤杯，真空全开，以真空的最大允许速度尽可能快地过滤样品（至少 10 min）。尽可能完全地将已量好体积的水样转移进去。

注意：对于其中颗粒物非常多的样品，让沉积物在样品中沉淀下来，尽可能多地滗出液体到滤杯中。降低真空以减少吸入膜片结构中的颗粒物。在大部分样品通过膜片后，旋摇含有沉积物的样品并加入到滤杯中。另取脱除有机物的试剂水将所有残留的颗粒物转移到滤杯中。颗粒物的转移必须在水样完全通过膜片前完成。另一方面，对某些应用来说，根据其项目目标和数据使用目的，只需要定量可溶性组份。这些情况下，含有颗粒物的样品可先沉淀，

以排除颗粒物不作萃取。

11.6.2 样品通过固相介质后，保持真空约 3 min 使膜片干燥。方法空白液和基质加标液（11.1）以和样品一样的方式处理。

注意：对爆炸物的萃取膜片保持 20 min 真空，但是，对其他对氧化作用敏感的目标物应尽量缩短干燥时间。

11.7 从萃取膜片上洗脱分析物

洗脱溶剂的选择对固相萃取的成功非常关键。对各组分析物推荐的洗脱溶剂列于下表。

分析物组别	样品洗脱步骤
酞酸酯类（邻苯二甲酸酯类，塑化剂）	5 mL 丙酮，浸泡 15-20 s。用 15 mL 乙腈洗样品瓶后加载到膜片上。
有机氯农药	5 mL 丙酮，浸泡 15-20 s。用 15 mL 二氯甲烷洗样品瓶后加载到膜片上。
多氯联苯（PCBs）	5 mL 丙酮，浸泡 15-20 s。用 20 mL 乙腈洗样品瓶后加载到膜片上。
有机磷农药	0.6 mL 丙酮，浸泡 1 min。用 5 mL MTBE 洗样品瓶后加载到膜片上。重复洗瓶两次。
硝基芳烃和硝胺	5 mL 乙腈，浸泡 3 min。
爆炸物*	4 mL 乙腈，浸泡 3 min。
含有有机氯农药的 TCLP 渗滤液	用 4 mL 丙酮洗样品瓶并加到膜片上。用 2 mL 丙酮清洗玻璃器皿并加到膜片上。浸泡 1 min。用 5 mL 乙酸乙酯清洗样品瓶两次并加到膜片上。
含有半挥发物的 TCLP 渗滤液	用 4 mL 丙酮洗样品瓶并加到膜片上。用 2 mL 丙酮清洗玻璃器皿并加到膜片上。浸泡 1 min。用 5 mL 乙酸乙酯清洗样品瓶两次并加到膜片上。
含有苯氧羧酸除草剂的 TCLP 渗滤液	用 5 mL 乙腈洗样品瓶并加到膜片上。浸泡 1 min。用 5 mL 乙腈清洗样品瓶两次以上并加到膜片上。

11.7.1 从歧管上移去整个标准过滤装置组件（但不要拆解），插入收集管。收集管应有足够大的容积容纳全部洗脱溶剂。过滤装置的滴液尖应处于收集管颈以下足够深处，以免施加真空时发生溅出而损失分析物。如果是单盘萃取而使用了过滤瓶，在插入收集管前将

瓶中水倒空。

11.7.2 对于捕集于吸附剂上充水孔隙中的分析物来说，首次洗脱使用可与水混溶的溶剂，如丙酮或乙腈，能提高其回收率。如果第二步洗脱用的是二氯甲烷，则先用可与水混溶的溶剂就特别关键。放入收集管后，按上表列示的体积加入洗脱溶剂到萃取装置中。使溶剂在萃取膜片（或惰性过滤器）上均匀分布，然后迅速打开和关闭真空，抽几滴溶剂通过膜片。按上表列示时间浸泡膜片，然后前进至 11.7.3。

11.7.3 按上表用第二步溶剂淋洗接触样品的样品瓶和玻璃器皿，将淋洗溶剂转移到萃取装置中。如有需要，用一次性移液管从瓶中取溶剂洗萃取装置内壁。

注意：如果根据项目要求，要将样品瓶底的颗粒物排除于萃取过程之外，可忽略这些洗瓶步骤。但是，推荐溶剂仍应直接加入萃取装置。

11.7.4 将约一半溶剂抽过膜片，然后释放真空。使剩余的洗脱溶剂浸泡膜片和颗粒物大约一分钟，再将剩余的溶剂用真空抽过膜片。如使用助滤剂，调节洗脱溶剂的体积，使整个滤床一直浸没。

11.7.5 按上表重复洗瓶步骤，持续使用真空并将溶剂收集于管中。

11.7.6 如果萃取液混浊，用 Millex-SR 过滤器或等同物过滤。

严重警告：不要浓缩爆炸物。爆炸物可能爆炸！

11.8 硝基芳香烃，芳胺和爆炸物的小柱萃取技术

分析含有硝基芳香烃，芳胺和爆炸物的水样时也可以用下述 SPE 小柱技术萃取。第 11.1 节中描述的样品准备过程也适用于此。

分析物组别	清洗步骤
硝基芳烃和硝胺	10 mL 乙腈
	30 mL 试剂水
爆炸物	30 mL 乙腈
	50 mL 试剂水

11.8.1 在萃取装置中安装 SPE 小柱后（见 11.3.1），按上表中乙腈体积清洗小柱，靠重力流下。不要使小柱变干。

11.8.2 当小柱中吸附剂床之上仅余有一薄层溶剂时，向小柱中加入试剂水，在重力作用下流过吸附剂。在小柱即将变干前停止液流。

11.8.3 在小柱顶部装一个连接器。连接器另一端接有弹性 PTFE 管，长度可至装有样品的样品或其他容器（如烧杯）中。

11.8.4 打开真空，将样品吸过小柱，速度大约 10 mL/min，直到所有样品通过小柱。如果颗粒物堵住了小柱，流速下降，提高真空度以维持合理流速。

11.8.5 按以下程序分别处理硝基芳香烃，芳胺或爆炸物。

11.8.5.1 硝基芳香烃和硝胺

所有样品被抽过小柱后，立即关闭真空，并向小柱加入 5 mL 试剂水。如可行，使试剂水在重力作用下流过小柱，或者施加真空完成该过程。水抽过小柱后关闭液流。

11.8.5.2 爆炸物

所有样品抽过小柱后，通过小柱抽空气 15 min 移除多余的水。关闭真空。将悬于小柱尖端的水滴移除。

11.8.6 方法空白液和基质加标液（见 11.1）以与样品同样的方式处理。

11.8.7 从小柱洗脱硝基芳香烃和硝胺

试剂水通过小柱后，在小柱下放置一个收集管。从小柱顶部加入 5 mL 乙腈，使其在重力作用下流过小柱，收集溶剂到收集管中。测定溶剂萃取液的实际体积（近似到 0.1 mL）。如需浓缩萃取液，前进至 11.9 节。否则，将萃取液保存在冰箱中直到进行分析。

11.8.8 从小柱洗脱爆炸物

试剂水通过小柱后，在小柱下放置一个收集管。从小柱顶部加入 4 mL（而不是 5 mL）乙腈，使其在重力作用下流过小柱，收集溶剂到收集管中。测定溶剂萃取液的实际体积（近似到 0.1 mL）。

严重警告：不要浓缩爆炸物。爆炸物会爆炸！

将萃取液保存在冰箱中直到进行分析。

11.9 K-D 浓缩技术

如需要满足特定应用的灵敏度要求，样品萃取液可能要用 K-D 浓缩技术或氮吹蒸发浓缩到测定方法和特定应用所要求的最终体积。

严重警告：不要浓缩爆炸物。爆炸物会爆炸！

11.9.1 将一个 10 mL 浓缩管装到适当大小的蒸发瓶上组成 K-D 浓缩器。

11.9.2 将收集管中的合并萃取液（11.7.1 和 11.8.7）通过一个装有约 10 g 无水硫酸钠的干燥柱干燥。收集干燥后的萃取液到 K-D 浓缩器中。如要测定的是酸性分析物，用酸化的硫酸钠（见方法 8151）。

11.9.3 另取 20 mL 溶剂，淋洗收集管和干燥柱到 K-D 瓶中，以达到定量转移效果。

11.9.4 加入一两片沸石到烧瓶中，装上三球 Snyder 柱。按照制造商的说明，将溶剂蒸气回收玻璃装置连接到 K-D 浓缩器的 Snyder 柱上。从顶部加入约 1 mL 二氯甲烷（或其他适当的溶剂）预湿 Snyder 柱。将 K-D 装置放在热水浴（温度比溶剂沸点高 15-20° C）中，使浓缩管部分浸没于热水中，整个浓缩瓶下面的圆表面处于热水浴中。调节垂直高度和水的温度，使浓缩能在 10-20 min 内完成。如蒸馏速度适当，柱中的球会活跃地振动，但腔内不会积液。当液体表观体积到达 1 mL，从水浴中移去 K-D 装置，回流并冷却至少 10 min。

11.9.4.1 如果需要转换溶剂（如表 1），暂时移去 Snyder 柱，加入 50 mL 要转换的溶剂和一片新沸石。

11.9.4.2 重新装上 Snyder 柱。如有必要，升高水浴温度，以保持适当的蒸馏速度，浓缩萃取液。

11.9.5 移去 Snyder 管。用 1-2 mL 溶剂淋洗 K-D 瓶和 Snyder 柱下部接头到浓缩管中。萃取液可能需要用第 11.10 节中某一技术进一步浓缩，或用适当的溶剂定容至 5.0-10.0 mL（见表 1）。

11.10 如有必要进一步浓缩，用小 Snyder 柱技术（11.10.1）或氮吹蒸发技术（11.10.2）。

严重警告：不要浓缩爆炸物。爆炸物会爆炸！

11.10.1 小 Snyder 柱技术

11.10.1.1 加入新的洁净的沸石到浓缩管中，直接连接一个两球小 Snyder 柱到

浓缩管上。按照制造商说明，将溶剂蒸气回收玻璃装置（冷凝器和收集装置）连接到 K-D 装置的小 Snyder 柱上。从顶部加入约 0.5 mL 二氯甲烷（或转换溶剂）预湿 Snyder 柱。将小型浓缩装置放在热水浴中，使浓缩管部分浸没于热水中。调节装置的垂直高度和水的温度，使浓缩能在 5-10 min 内完成。如蒸馏速度适当，柱中的球会活跃地振动，但腔内不会积液。

11.10.1.2 当液体表观体积达到 0.5 mL，从水浴中移出装置，回流并冷却至少 10 min。移去 Snyder 柱，并用 0.2 mL 溶剂淋洗其下部接头到浓缩管中。定容最终萃取体积至 1.0-2.0 mL。

11.10.2 氮吹蒸发技术

11.10.2.1 把浓缩管放入温水浴（30° C）中，用洁净且干燥的低流量氮气（活性炭柱过滤）浓缩至 0.5 mL。

注意：介于炭吸附阱与样品之间一定不要使用新的塑料管，因为会引入塑化剂干扰物。

11.10.2.2 浓缩过程中，用溶剂淋洗浓缩管内壁数次。蒸发过程中，浓缩管所在的位置应避免冷凝水落入萃取液。正常过程中，一定不能使萃取液变干。

注意：当溶剂少于 1 mL，某些半挥发物，如甲酚，可能损失。

11.11 萃取液现在可以进行净化，或以相应的检测技术分析目标物了。如果萃取液不需要立即进行其他处理，则可密封浓缩管并存于冰箱中。如果萃取液储存期超过 2 天，应将其转移到带有 PTFE 隔垫螺帽的小瓶中，做好标记，存于冰箱。

12.0 数据分析与计算

该萃取过程并不需要明确计算。最终样品结果的计算参见相应测定方法。

13.0 方法效果

对于任何与固相萃取有关的效果数据例子和导则，请参考相应的测定方法（列于第 1.1 节）。效果数据和相关的信息在 SW-846 系列方法中仅作为例子和导则。这些数据对于方法的用户来说，不代表效果接受标准。效果标准应针对特定项目进行开发，实验室应当为应用该方法而建立内部 QC 效果标准。这些效果数据不是，且一定不能将其作为以实验室认证为目的的绝对 QC 接收标准。

14.0 污染预防

14.1 污染预防包括了所有的将废物的量和/或毒性于其发生之处进行消减或消除的技术。实验室操作中存在大量的污染预防机会。EPA 已建立了一套首先层级环境管理技术，将污染预防当作首要的管理选项。在任何可行的时候，实验室人员应当采取污染预防技术应对

其废物产生。当废物不能在源头处被有效消减，EPA 推荐将回收作为下一个最佳选项。

14.2 关于实验室和研究所适用的污染预防的信息，查阅：“越少越好：废物消减中的实验室化学品管理”，见于美国化学会政府关系和科学政策部，1155 16th St., N. W. Washington, D. C. 20036, <http://www.acs.org>.

15.0 废物管理

EPA 要求根据适用法规条款执行实验室废物管理措施。EPA 敦促实验室尽可能消减和控制来自通风柜和实验台操作的排放，与所有污水排放许可和法规的文字和精神保持一致，与所有的固体和危险废物法规，特别是危险废物鉴别法规和土地处置禁令保持一致，以保护空气、水和土壤。更多的废物管理信息，请查阅“实验室人员废物管理手册”，可得自美国化学会，地址见 14.2。

16.0 参考文献【略】

17.0 图表和验证数据

表 1

根据不同测定方法推荐的盘式萃取条件

测定方法	萃取 pH	膜片介质 a	洗脱溶剂	转换溶剂	分析的最终萃取体积 (mL) b
8061 (塑化剂)	5-7	C ₁₈	乙腈	正己烷	10.0
8081 (有机氯农药)	5-9	C ₁₈	二氯甲烷	正己烷	10.0
8082 (PCBs)	5-9	C ₁₈	二氯甲烷	正己烷	10.0
8141 (有机磷农药)	保持收样时的值	SDB-RPS	MTBE	正己烷	10.0
8330 (硝基芳香烃和硝胺)	保持收样时的值	SDB-RPS	乙腈	乙腈	10.0
8095 (水中爆炸物)	保持收样时的值	SDB-RPS	乙腈	乙腈	5.0
TCLP 农药 (8081)	如 TCLP 结果	SDB-XC	乙酸乙酯	正己烷	10.0
TCLP 半挥发物 (8270)	如 TCLP 结果	SDB-XC	乙酸乙酯	二氯甲烷	1.0
TCLP 苯氧羧酸除草剂 (8321)	1.0	SDB-XC	乙腈	正己烷	10.0

a SDB 的容量比 C₁₈ 大，可亲和更多的分析物，但也更难于洗脱。

b 对最终萃取体积为 10.0 mL 的方法，体积可减少至 1.0 以达到更低的定量限。也可采用其他最终萃取体积，只要总的灵敏度满足项目特定要求。