

文章编号: 0254-5357(2014)04-0578-06

微量注射器中有机氯农药和多氯联苯类化合物的残留与清洗研究

魏峰, 胡璟珂

(中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016)

摘要: 微量注射器越来越多地用于转移微量液体, 但是微量注射器中有机化合物的残留可能造成的交叉污染易被忽视。本文系统地研究了微量注射器中有机氯农药类和多氯联苯类化合物的残留和清洗效果。结果表明, 三个品牌的微量注射器清洗的难易不同, 在选择微量注射器时应根据实验结果选择满足实验要求的类型; 正己烷清洗液的体积与稀释倍数成正比, 原因在于 0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL 和 1 mL 第一针清洗液洗出的化合物质量接近, 清洗液体积甚至与洗出化合物的量负相关, 因此选用体积最小的 0.1 mL 效果和成本优势最大; 相同浓度的有机氯农药类和多氯联苯类化合物清洗效果接近, 原因可能是这两类化合物的理化性质相近; 不同浓度的标准溶液需要清洗的次数不同, 浓度越高的标准溶液需要清洗的次数越多。本文总结出三条清洗规律: ① 1 mL 微量注射器中的残留量约为吸取量的 1% 左右; ② 第一针洗出化合物的量超过残留量的 90%; ③ 随着清洗次数的增加, 呈现清洗效果越来越差、稀释倍数越来越小的趋势。根据这些规律, 可以针对不同浓度的不同化合物采取相应的清洗措施, 在标准溶液配制和气相色谱仪方法设置过程中更有效地预防污染和节约成本。

关键词: 微量注射器; 交叉污染; 有机氯农药; 多氯联苯; 半挥发性有机污染物

中图分类号: S482.32; O625.21 **文献标识码:** A

近年来随着国家对环境污染的日益重视和各种污染物分析测试需求的不断增加, 特别是在有机污染分析测试领域, 高准确度和高精密度的 5 μ L ~ 1 mL 的微量注射器越来越多地应用在准确定量转移微量液体方面, 例如多种色谱和质谱仪器的进样装置和有机标准溶液配制等均需用到微量注射器, 此外还应用在液相微萃取等新技术中^[1-3]。注射器最早应用于医学, 医用注射器的污染也早已受到重视^[4-6], 但是在有机污染物分析领域, 只有少量文献在气相色谱仪的手动进样中研究了微量注射器的使用方法和清洗维护^[7-8]。随着有机痕量分析对准确度、精密度、自动化等要求的不断提高, 研究有机化合物在微量注射器中的残留情况和清洗效果愈显重要。事实上, 无论是自动进样器, 还是标准溶液配制, 微量注射器在接触到较高浓度的有机化合物后, 都需要及时有效的清洗, 否则会造成交叉污染, 也会影响注射器甚至配套仪器的使用寿命。虽然一些微

量注射器厂商在产品说明中介绍了清洗方法, 但是针对不同浓度和类型的化合物, 该采用什么清洗方法、清洗次数以及清洗效果如何并没有进一步说明。因此, 系统研究微量注射器中有机化合物的残留和清洗, 对于保证分析的准确度、精密度以及延长微量注射器的使用寿命都是有意义的。

本文借助配自动进样器和微池电子捕获检测器 (μ ECD) 的气相色谱仪, 选择有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 两类常用的环境有机污染物, 针对微量注射器应用的几个问题作了较为系统的研究, 包括: 不同品牌的微量注射器清洗效果有何差异, 不同体积的溶剂清洗效果有何差异, 不同种类的有机化合物清洗效果有何差异, 不同浓度的有机化合物清洗难度有何差异, 并总结得出了三条清洗规律。此外, 还探讨了这些规律在标准溶液配制过程中和在气相色谱仪方法设置中的应用。

收稿日期: 2013-07-19; 修回日期: 2013-09-16; 接受日期: 2014-04-19

基金项目: 长江三角洲经济区地质环境调查评价与区划, 江苏沿海经济区地质环境调查评价项目 (1212011220004)

作者简介: 魏峰, 高级工程师, 从事环境化学研究工作。E-mail: nmwind@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器设备

Agilent 6890N 气相色谱仪(美国 Agilent 公司):配 μ ECD 检测器和自动进样器。

氮气:纯度 $\geq 99.999\%$ (上海 BOC 公司)。

微量注射器:1 mL 和 100 μ L,有进口 A、进口 B 和国产 C 共三个品牌。

1.2 标准溶液和主要试剂

正己烷和丙酮:农残级(美国 Tedia 公司)。

20 种 OCPs 混合标准溶液(美国 Supelco 公司)。

六氯苯(HCB)和 PCBs 标准溶液(美国 Accustandard 公司)。PCBs 混合标准溶液由单一标准溶液配制而成。

1.3 实验方法

从冰箱取出标准溶液,充分振荡静置后倒出少许密封好,平衡至室温(20 $^{\circ}$ C 左右为宜),备用。吸取少量标准溶液润针 2 次,吸取满刻度标准溶液后打入废液缸。按实验设计体积吸取正己烷溶剂后倒置微量注射器,缓缓拉动活塞杆超过满刻度,然后用小瓶收集清洗液作为第一针,重复以上清洗过程分别作为第二针、第三针、...,收集的清洗液不少于 0.5 mL。

2 结果与讨论

2.1 不同品牌微量注射器的清洗效果

选取了 3 个品牌的 100 μ L 微量注射器(分别是进口品牌 A 和 B,国产品牌 C),吸取 1 μ g/mL 的 20 种有机氯农药类混合标准溶液 100 μ L,分别用 100 μ L 正己烷清洗 5 针,清洗液中残留的有机化合物浓度见表 1。不难看出,品牌 A 的清洗效果最好,清洗第 5 针后所有目标待测组分均低于检出限。品牌 B 的清洗效果略差,但是明显好于品牌 C。品牌 C 的第 5 次清洗液中大部分待测组分仍然检出,具有造成交叉污染的可能性。选取 1 mL 微量注射器用 0.2 mL 正己烷清洗的结果也表明,品牌 C 的微量注射器容易残留更多的有机氯农药类化合物。可见,不同品牌的微量注射器清洗的难易程度不同,这可能与其制作材料和工艺等因素有关。品牌 C 的微量注射器虽然价格便宜,但是未必能够满足有机痕量分析的要求。在针对不同的目标化合物选择微量注射器时,最好预先通过实验证明所选微量注射器能够满足要求。

由表 1 还可以看出,三个品牌第一针各个化合物的残留浓度差异较大,部分化合物残留浓度相差近 6 倍,这可能是由于上机分析需要多次收集 100 μ L 清洗液从而容易产生误差造成的,所以本文之后的实验全部采用品牌 A 的 1 mL 微量注射器。

表 1 3 个品牌微量注射器吸取 20 种有机氯农药类化合物的清洗效果

Table 1 Cleaning effect of three brands of microsyringe absorbing 20 kinds of OCPs

有机氯农药 混合标准溶液浓度		A 品牌(ng/mL)					B 品牌(ng/mL)					C 品牌(ng/mL)				
化合物	(ng/mL)	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
α -HCH	1000.0	25.1	0.8	0.5	ND	ND	41.4	1.2	0.6	ND	ND	29.4	2.4	1.9	1.5	ND
β -HCH	1000.0	32.5	1.0	0.5	ND	ND	62.1	7.6	7.6	4.4	0.7	31.3	15.6	13.9	12.4	7.6
γ -HCH	1000.0	26.4	0.9	0.6	ND	ND	43.1	1.4	0.7	ND	ND	33.8	4.9	3.5	2.3	0.6
δ -HCH	1000.0	40.0	2.0	1.1	ND	ND	63.6	7.6	7.2	4.1	0.8	34.5	4.3	3.4	2.7	ND
p,p' -DDE	1000.0	26.2	0.8	0.6	ND	ND	42.6	2.1	0.9	ND	ND	74.5	22.8	17.4	10.5	2.6
p,p' -DDD	1000.0	20.8	0.8	0.6	ND	ND	45.0	6.1	2.0	1.8	0.5	74.5	24.9	17.3	12.0	2.9
p,p' -DDT	1000.0	34.7	0.7	0.5	ND	ND	42.1	4.8	1.1	1.0	ND	72.0	21.8	16.4	9.7	2.4
七氯	1000.0	27.6	0.9	0.9	0.7	ND	39.0	0.8	ND	ND	ND	39.2	8.5	6.2	3.8	1.6
环氧七氯	1000.0	34.7	0.8	0.5	ND	ND	42.9	0.9	0.6	ND	ND	64.7	20.8	15.2	9.2	2.3
α -氯丹	1000.0	50.0	0.7	ND	ND	ND	43.6	0.9	0.9	ND	ND	71.5	23.9	17.6	10.6	2.6
γ -氯丹	1000.0	45.9	0.8	0.5	ND	ND	43.6	1.0	0.9	ND	ND	67.1	21.8	15.1	9.9	2.5
硫丹 I	1000.0	60.4	0.7	ND	ND	ND	42.7	0.8	ND	ND	ND	48.6	9.8	7.7	3.9	1.0
硫丹 II	1000.0	65.9	1.4	0.5	ND	ND	46.8	2.7	2.2	0.9	ND	71.5	30.6	18.6	10.1	3.0
艾氏剂	1000.0	28.2	0.8	ND	ND	ND	40.8	0.7	ND	ND	ND	42.7	9.2	6.6	4.2	1.1
狄氏剂	1000.0	24.7	0.8	0.5	ND	ND	42.7	0.8	0.7	ND	ND	73.7	23.6	15.9	10.7	2.7
异狄氏剂	1000.0	11.2	ND	ND	ND	ND	19.9	1.1	0.5	ND	ND	33.2	12.1	11.0	5.0	1.8
异狄氏剂醛	1000.0	51.0	6.1	2.8	0.9	ND	62.1	3.0	2.0	0.7	ND	74.7	20.7	14.7	11.4	2.1
异狄氏剂酮	1000.0	36.4	1.2	0.6	ND	ND	54.4	3.0	2.4	1.1	ND	90.3	34.1	25.2	17.4	4.0
硫丹硫酸酯	1000.0	58.8	2.4	0.8	ND	ND	52.2	5.9	4.0	2.6	ND	51.2	13.8	9.8	5.7	1.4
甲氧滴滴涕	1000.0	28.4	0.6	ND	ND	ND	38.7	2.3	0.9	0.6	ND	74.6	28.7	22.0	13.1	3.2

注:ND 表示未检出,下面各表同。

2.2 不同体积溶剂的清洗效果

选取性能最好的 A 品牌 1 mL 微量注射器, 吸取 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 20 种有机氯农药类混合标准溶液 1 mL, 采用不同体积的正己烷溶剂清洗, 第一针清洗液中的有机氯农药浓度见表 2。在 4 个不同的清洗体积 (0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL 和 1 mL) 中, 0.1 mL 清洗液中各待测组分的浓度最高, 1 mL 清洗液的最低。与标准溶液相比, 1 mL 清洗液中有有机氯农药的浓度稀释了约 99 倍, 而 0.5 mL、0.2 mL 和 0.1 mL 清洗液中有有机化合物浓度分别稀释了约 48 倍、18 倍和 9 倍。可见稀释倍数与清洗液体积成正比。

表 2 不同体积的第一针清洗液中有有机化合物浓度

Table 2 Concentration of organic contaminants in first cleaning solvent with different volume

有机氯农药 化合物	混合标准溶液浓度 (ng/mL)	浓度 (ng/mL)			
		0.1 mL	0.2 mL	0.5 mL	1 mL
α -HCH	1000.0	118.7	55.8	19.5	9.0
β -HCH	1000.0	122.4	57.9	21.7	10.4
γ -HCH	1000.0	120.3	55.2	20.9	9.5
δ -HCH	1000.0	123.2	57.8	20.2	9.8
p,p' -DDE	1000.0	122.6	55.5	20.9	10.6
p,p' -DDD	1000.0	119.2	54.3	20.8	11.4
p,p' -DDT	1000.0	115.1	51.7	20.0	11.0
七氯	1000.0	110.7	51.0	19.6	10.4
环氧七氯	1000.0	119.6	55.5	21.4	9.9
α -氯丹	1000.0	120.7	55.9	21.7	10.1
γ -氯丹	1000.0	112.0	55.1	21.2	9.5
硫丹 I	1000.0	119.0	56.1	21.7	10.0
硫丹 II	1000.0	113.4	55.7	21.6	10.2
艾氏剂	1000.0	118.0	54.7	20.6	9.5
狄氏剂	1000.0	113.2	54.6	20.0	9.1
异狄氏剂	1000.0	112.3	53.3	18.3	8.2
异狄氏剂醛	1000.0	128.4	62.2	21.3	11.3
异狄氏剂酮	1000.0	124.1	61.0	21.4	11.1
硫丹硫酸酯	1000.0	120.4	58.2	21.3	10.7
甲氧滴滴涕	1000.0	108.2	57.7	18.7	10.0
平均值	-	118.1	56.0	20.6	10.1
稀释倍数	-	8.5	17.9	48.4	99.2

注: 表中稀释倍数为前一个表格浓度除以该表格浓度所得, 下表同。

虽然稀释倍数差异很大, 但是计算发现 4 个体积的清洗液带出的化合物的量却差异不大。1 mL、0.5 mL、0.2 mL 和 0.1 mL 第一针清洗液中带出的化合物分别为 10.1 ng、10.3 ng、11.2 ng 和 11.8 ng, 清洗液体积与第一针清洗液中带出的化合物甚至呈现轻微负相关。比较分析其原因可能是与清洗液在微量注射器中停留的时间长短有关, 这尚待进一步研究证实。由于带出化合物的量相差不大, 所以清

洗液体积成为决定稀释倍数的关键。如果以带出化合物的量作为衡量清洗效果的依据, 0.1 ~ 1 mL 之间的正己烷体积清洗效果差异很小, 所以选用 0.1 mL 正己烷清洗更具有成本优势。而更少体积的正己烷清洗是否更具有成本优势还需要进一步研究证实。考虑到如果选用 0.1 mL 的体积需要多次收集清洗液, 容易产生较大误差, 因此本文后面的实验采用了 0.2 mL 体积的清洗液。

2.3 微量注射器中不同类别标准溶液的残留清洗效果

为了检验不同标准溶液在微量注射器中的残留清洗情况, 分别吸取 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 20 种 OCPs 混合标准溶液和 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 10 种 PCBs 混合标准溶液各 1 mL 后, 采用 0.2 mL 正己烷清洗, 前 3 针的清洗效果见表 3。1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 20 种 OCPs 混合标准溶液和 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 10 种 PCBs 混合标准在 1 mL 微量注射器中的残留量分别是 11.78 ng 和 12.18 ng, 约占吸取量的 1% 左右。清洗情况也非常相似, 均为两针清洗干净, 其中第一针带出的化合物的量均略大于残留量的 94%。相同浓度的不同标准溶液在微量注射器中的残留和清洗情况类似, 这也可能是因为 OCPs 类和 PCBs 类化合物的性质比较接近而且都采用正己烷介质的缘故。

2.4 更高浓度的标准溶液清洗效果

前文研究了较为常用的 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 有机氯混合标准和多氯联苯混合标准在微量注射器中的残留和清洗情况, 但是实际操作中微量注射器也经常用来转移更高浓度的标准溶液, 在此还试验了更高浓度标准溶液的清洗情况。在已有的标准溶液中选择 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OCPs 混合标准溶液和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 HCB 标准溶液来考察两个更高数量级的标准溶液在微量注射器中的残留和清洗情况。

表 4 和表 5 分别是微量注射器转移 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OCPs 混合标准溶液和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 HCB 标准溶液后采用 0.2 mL 正己烷清洗的情况。由表 4 可以看出, 微量注射器吸取 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OCPs 混合标准后, 虽然大部分有机化合物在第 5 针清洗液中未检出, 但是部分待测组分在第 8 针甚至第 10 针中仍然能够检出。由表 5 可以看出, 微量注射器吸取 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 HCB 后, 即便是第 20 针的清洗液中也有低浓度的 HCB 检出。这与表 3 中前两针的清洗效果的情况截然不同。可见, 吸取标准溶液的浓度越高, 清洗的难度越大, 甚至洗不干净。

表3 20种OCPs和10种PCBs混合标准前三针的清洗效果

Table 3 Cleaning effect of three cleaning solvent of 20 OCPs and 10 PCBs standard solutions

有机氯农药 化合物	浓度 (ng/mL)				多氯联苯 化合物	浓度 (ng/mL)					
	混合标准溶液	混合标准浓度	1	2		3	混合标准溶液	混合标准浓度	1	2	3
α -HCH	1000.0		52.6	2.8	ND	PCB 15	1000.0		54.7	3.0	ND
β -HCH	1000.0		55.3	3.0	ND	PCB 28	1000.0		55.5	3.3	ND
γ -HCH	1000.0		53.7	2.8	ND	PCB 52	1000.0		56.8	3.3	ND
δ -HCH	1000.0		55.4	3.1	ND	PCB 103	1000.0		57.3	3.6	ND
p,p' -DDE	1000.0		55.9	2.9	ND	PCB 101	1000.0		58.1	3.5	ND
p,p' -DDD	1000.0		56.2	2.9	ND	PCB 118	1000.0		58.3	3.4	ND
p,p' -DDT	1000.0		54.7	2.7	ND	PCB 153	1000.0		58.8	3.4	ND
七氯	1000.0		53.0	2.8	ND	PCB 138	1000.0		58.6	3.5	ND
环氧七氯	1000.0		55.4	2.9	ND	PCB 204	1000.0		58.6	3.5	ND
α -氯丹	1000.0		55.9	3.0	ND	PCB 180	1000.0		58.8	3.5	ND
γ -氯丹	1000.0		55.8	2.9	ND	平均值	-		57.5	3.4	-
硫丹 I	1000.0		56.0	2.9	ND	稀释倍数	-		17.4	16.9	-
硫丹 II	1000.0		57.0	3.0	ND						
艾氏剂	1000.0		54.3	2.9	ND						
狄氏剂	1000.0		56.2	2.9	ND						
异狄氏剂	1000.0		52.3	2.7	ND						
异狄氏剂醛	1000.0		61.0	3.6	ND						
异狄氏剂酮	1000.0		59.8	3.2	ND						
硫丹硫酸酯	1000.0		58.8	3.2	ND						
甲氧滴滴涕	1000.0		58.7	2.9	ND						
平均值	-		55.9	3.0	-						
稀释倍数	-		17.9	18.9	-						

表4 微量注射器对高浓度OCPs混合标准溶液的清洗效果

Table 4 Cleaning effect of OCPs standard solution in microsyringe

有机氯农药 化合物	浓度 (ng/mL)										
	混合标准溶液浓度	第1针	第2针	第3针	第4针	第5针	第6针	第7针	第8针	第9针	第10针
α -HCH	20000.0	974.1	50.0	2.7	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
β -HCH	20000.0	792.5	43.8	3.2	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ -HCH	20000.0	922.0	48.5	2.8	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
δ -HCH	20000.0	958.4	51.8	3.8	1.5	1.0	0.9	0.9	1.0	0.8	0.8
p,p' -DDE	20000.0	892.8	48.0	3.0	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p' -DDD	20000.0	886.5	48.1	3.1	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p' -DDT	20000.0	826.6	42.4	2.4	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
七氯	20000.0	831.8	43.0	2.5	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
环氧七氯	20000.0	838.0	45.5	3.0	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α -氯丹	20000.0	837.9	45.7	3.0	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ -氯丹	20000.0	848.9	46.4	3.0	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
硫丹 I	20000.0	837.1	45.8	3.1	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
硫丹 II	20000.0	837.5	46.7	3.3	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
艾氏剂	20000.0	897.8	47.5	2.8	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
狄氏剂	20000.0	866.4	47.1	3.1	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	ND
异狄氏剂	20000.0	459.4	24.6	1.6	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
异狄氏剂醛	20000.0	1040.9	64.0	7.3	2.9	1.4	1.2	1.1	1.0	0.8	0.8
异狄氏剂酮	20000.0	914.6	52.0	3.6	0.9	0.5	0.5	0.5	0.6	ND	ND
硫丹硫酸酯	20000.0	829.2	47.1	3.5	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5	ND	ND
甲氧滴滴涕	20000.0	623.5	35.2	2.2	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值	-	845.8	46.2	3.2	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8
稀释倍数	-	23.6	18.3	14.6	3.6	1.1	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0

表5 微量注射器对高浓度六氯苯(HCB)标准溶液的清洗效果

Table 5 Cleaning effect of HCB standard solution with high concentration in microsyringe

项目	浓度 (ng/mL)									
	标准浓度	第1针	第2针	第3针	第4针	第5针	第7针	第10针	第15针	第20针
HCB	500000.0	23113.1	1297.0	112.3	20.6	16.4	12.3	9.8	7.0	5.1
稀释倍数	-	21.6	17.8	11.5	5.4	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4

2.5 微量注射器中有机化合物的清洗规律探讨

虽然与吸取低浓度标准溶液后只需两三针清洗不同,但是吸取更高浓度的标准溶液后残留和清洗的规律还是相似的。这主要表现在:①虽然吸取 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OCPs 混合标准溶液和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 HCBs 标准溶液后 1 mL 微量注射器中的残留量与吸取总量的比例均小于 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OCPs 混合标准溶液,但是也接近 1%。因此,本文认为 1 mL 微量注射器中的残留量为吸取量的 1% 左右,残留量与吸取量之比有随着吸取标准溶液浓度增大而减小的趋势。②与 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OCPs 混合标准溶液第 1 针清洗液的情况相似,20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OCPs 混合标准溶液和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 HCBs 标准溶液第 1 针带出的化合物的量均超过残留量的 90%。③从表 1 和表 3 可以看出,前两针对低浓度的标准溶液的清洗效果明显。从表 4 和表 5 可以看出,第 1 针对高浓度标准溶液的清洗效果最好,第 2 针次之,前两针的稀释倍数大约在 20 倍左右,第 3 针则降到 10 倍左右,第 5 针以后清洗效果不明显。因此总的来说,微量注射器的清洗效果是越来越差,稀释倍数越来越小。

3 清洗规律的应用

3.1 清洗规律在配制标准溶液过程中的应用

对于所在实验室经常使用的某浓度标准溶液,可以计算得出的残留量并参考本文的清洗规律,通过实验获得一个洗净针数,再加上几针作为洗净次数写入作业指导书,例如可针对 Accustandard 公司的 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 PCBs 标准溶液,洗净次数可设为 0.1 mL 正己烷清洗 5 次。对于一些浓度高于 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液本文并未研究,根据本文的清洗规律推断清洗将更加困难。例如市售 OCPs 混合标准溶液的浓度是 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,如果仅用正己烷清洗可能比较困难。Hamilton 公司推荐使用高纯水和高级别丙酮来清洗不易除去的残留,考虑到气相色谱仪进样应尽量避免水以及标准配制过程中洗针后要接着使用,而水和正己烷不能互溶且水不易挥发,本文推荐使用农残级或色谱级丙酮清洗几针后再用正己烷清洗。此外,清洗过程中应避免活塞从微量注射器中拔出,并需要避免使用可能对活塞头造成损伤的二氯甲烷等卤代烃溶剂。

3.2 清洗规律在气相色谱仪方法设置中的应用

为了维护进样针和仪器系统的清洁,应该根据实际情况适当改变测试方法的洗针程序和优化进样序列。通常洗针程序可以设置为:进样前用溶剂 A

(例如正己烷)清洗 3 针,用样品润洗 3 针,猛推(赶气泡)3 针,进样后用溶剂 B(例如丙酮)洗 3 针。但是如果遇到高浓度样品(例如可以造成平头峰)时,微量注射器中的有机化合物很可能无法清洗干净,这势必会污染整个分析系统并造成交叉污染。为了预防这种情况,应该尽量了解样品信息并采取改变洗针程序和优化进样序列等措施。如果不了解样品的背景资料,也可结合前处理的情况根据经验粗略判断,在测定疑似的高浓度样品后进正己烷溶液,并适当增加连续校准溶液的次数,减少造成交叉污染的可能性。如果了解样品的背景资料,尽量判断找出可能含有高浓度目标化合物的样品。对于通过进样或判断找出的高浓度样品最好单独分析处理,在方法上可以增加洗针程序中溶剂 A 和溶剂 B 的次数,在序列上每一个原样后面均需进几次正己烷溶剂,并在原样进样后马上更换瓶盖防止目标化合物浓度发生变化。值得注意的是,由于样品中目标化合物的浓度可能差异很大,有时需要稀释几个浓度才能准确定量。

4 结语

本文较为系统地研究了微量注射器中有机化合物的残留和清洗问题,结果表明:①不同品牌微量注射器的清洗难度差异明显,品牌 A 的微量注射器最容易清洗,而品牌 C 的则更容易残留有机氯农药类和多氯联苯类化合物。②清洗液体积(0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL 和 1 mL)与稀释倍数(9、18、48 和 99)成正比,原因是不同体积的清洗液带出的化合物的量差别不大,带出化合物的量甚至与清洗液体积负相关。因此本文推荐使用 0.1 mL 正己烷清洗 1 mL 微量注射器。③相同浓度的有机氯农药和多氯联苯类化合物在微量注射器中的残留和清洗情况类似,这可能是它们理化性质相近的缘故。④吸取标准溶液的浓度越高,清洗的难度越大,仅用正己烷有可能洗不干净。根据这些结果本文总结出了三条清洗规律:①1 mL 微量注射器中的残留量约为吸取量的 1% 左右;②第 1 针洗出化合物的量超过残留量的 90%;③第 1 针洗出化合物最多,之后几针顺序减少,第 5 针以后清洗效果不明显。因此微量注射器的清洗效果是越来越差,稀释倍数越来越小。这些清洗规律可以应用在标准溶液配制和气相色谱仪方法设置过程中,从而更加有效地预防污染和节约成本。

本文尚有一些不足之处:一是由于多次收集

0.1 mL清洗液可能造成误差,本文对0.1 mL及更小容量的微量注射器和更小体积清洗液的研究太少,小于0.1 mL的正己烷清洗是否更具有成本优势尚待进一步研究证实。二是对于超过500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的有机氯农药类或多氯联苯类标准在微量注射器中的残留和清洗还需进一步研究。三是从化合物的理化性质及注射器材料等因素探讨化合物的清洗难易的机理也将是下一步工作的研究重点。

5 参考文献

- [1] Han D D, Kyung H R. Trends in liquid-phase microextraction, and its application to environmental and biological samples[J]. *Microchim Acta*, 2012, 176:1-22.
- [2] Shahab S F, Yadollah Y, Naader B. Headspace solvent microextraction and gas chromatographic determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water

samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 489: 21-31.

- [3] 王素利,杨素萍,刘丰茂,薛佳莹,尤祥伟.液相微萃取技术在农药残留分析中的应用研究进展[J].*农药学报*, 2012, 14(5):461-474.
- [4] 路雪芹,梁红霞.加药注射器使用方法与细菌污染相关性实验研究[J].*护理研究*, 2004, 18(1):157.
- [5] 夏余芝.医用注射器结构不合理性的分析[J].*疾病控制杂志*, 2004, 8(5):450-451.
- [6] 王希平.关于安全注射器安全性能的研究——兼论“安全注射器的评定标准”[J].*中国医疗器械信息*, 2006, 12(11):46-65.
- [7] 程新民.微量注射器的正确使用及对色谱分析的影响[J].*石油化工*, 1990, 19(9):636-638.
- [8] 郭晓君,曹占文,李建忠.粮油检验的气相色谱法中微量注射器的使用方法[J].*吉林粮食高等专科学校学报*, 2001, 16(2):1-3.

Study on Residues and Cleaning of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Microsyringes

WEI Feng, HU Jing-ke

(Nanjing Center of Geological Survey, China Geological Survey, Nanjing 210016, China)

Abstract: Microsyringes are being increasingly used to transfer trace liquid, but the concern of cross contamination caused by residues of organic contaminant in microsyringes is routinely overlooked. The residues and cleaning effects of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in microsyringes were systematically researched and the findings are presented in this paper. Results show that the cleaning effects are different for three brands of microsyringe. Microsyringes should be chosen according to the suitability to the intended experiment. The volume of cleaning solvent was proportional to the dilution ratio of organic contaminant, which was due to the approximate amount of contaminant in the first cleaning fluid by 4 volumes (0.1 mL, 0.2 mL, 0.5 mL and 1 mL). Moreover, the volume of cleaning solvent had a negative correlation with the amount of washout compounds. The best effect and lowest cost came from using 0.1 mL cleaning solvent. There is no difference in cleaning effects of OCPs and PCBs standard solution at the same concentration probably due to the similar physical and chemical properties of the two. Three cleaning observations were made: the residue amount of OCPs or PCBs in a 1 mL microsyringe was about 1% of the loaded amount, the amount in the first cleaning solvent was over 90% of the residues, and with the increase in cleaning times, the cleaning effect was less effective, and dilution ratio smaller. According to the above, corresponding cleaning methods can be used, according to varying concentrations of different pollutants, as far as possible to reduce organic contaminant in microsyringes and therefore reduce the cost.

Key words: microsyringe; cross contamination; organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; semivolatile organic pollutants