

气相色谱实验室常用破乳技术

王艳洁 马新东 林忠胜 姚子伟*

(国家海洋环境监测中心, 大连, 116023, *联系人, E-mail: zwyao@nmemc.gov.cn)

1. 引言

乳化现象是一种液体以液珠形式分散在另一种与它不互溶的液体中而形成, 在气相色谱实验室水体中 POPs 萃取过程中经常出现的一种现象。在乳化体系中液珠称分散相(也称内相或不连续相), 另一种连成一片的液体称分散介质(也称外相或连续相)。液珠半径一般为 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 米, 乳状液一般由水和与水不互溶的有机液体所组成。根据分散相和连续相的不同, 将乳状液分为水包油和油包水两种类型。前者油是分散相而水是连续相, 表示为油 / 水(或 O / W); 后者水是分散相而油是连续相, 表示为水 / 油(或 W / O)。

气相色谱实验室进行水质样品分析时, 乳化现象普遍出现。造成乳化现象的原因有三种: 所萃取物的酸碱度过强, 所用溶剂密度过于接近, 所萃取溶液有较大的粘度。由于乳化液中含有目标化合物, 因此要对乳化液进行破乳, 以确保样品中目标化合物的萃取率, 确保分析数据的准确性。针对不同的乳化现象的处理, 可以用不同的破乳技术。下面针对不同情况介绍能避免或者减轻及乳化现象破除技术。

2. 破乳技术

2.1 物理技术

2.1.1 过滤样品: 若水样混浊, 悬浮物 > 1%, 过滤水样后进行分析可以减小乳化程度; 本实验室证明该方法简单且减轻乳化现象效果明显。

2.1.2 长时间静置: 将乳浊液加盖放置过夜, 一般可分离成澄清的两层; 该方法普遍适用。

2.1.3 水平旋转摇动分液漏斗: 轻度乳化造成界面不清时, 可将分液漏斗在水平方向上缓慢地旋转摇动, 这样可以消除界面处的“泡沫”, 促进分层; 该方法简单易行, 对于轻度的乳化现象有很好的消除效果。

2.1.4 用力甩摇分液漏斗: 对于中度乳化现象的样品, 如果水平旋转摇动分液漏斗无明显效果, 则可以盖上塞子, 用力甩摇分液漏斗; 该方法效果明显, 片刻见即可出现沉降物, 静置稍时, 即可弃去絮状沉淀。

2.1.5 离心分离: 对于中重度乳化现象, 将乳化混合物移入离心分离机中, 进行高速离心分离。实验证明该方法对于重度乳化现象效果明显且省时。

2.1.6 用电吹风加热乳化层, 该方法适用性不强, 但是也具有一定的破乳效果。

2.1.7 超声法破乳, 该方法缺点是每次只能超声少量乳化液, 且不能加热, 要随时监视溢出损失现象。

2.1.8 冷冻法: 将乳化液放入冰箱的冷冻室过夜, 水被冷冻后, 取出慢慢融化, 即可破乳。

2.1.9 乳化液过滤法: 漏斗中放置少许玻璃棉(或脱脂棉)及无水硫酸钠, 对乳化液和有机相进行过滤, 该方法应注意的是脱脂棉要进行丙酮的索氏抽提, 确保污染的消除, 另外为消除玻璃棉(脱脂棉)对目标物的吸附, 可用多次少量有机溶剂辅助完全转移。

2.1.10 添加重蒸水: 当乳化现象严重, 采用以上的一种或多种措施不能有效破乳时, 转移乳化液至清洁的另一个分液漏斗, 加入 3 倍于乳化液的二次重蒸水, 轻轻翻转 2-3 次分液漏斗, 静置让其分层; 该方法经实验证明, 配合其他破乳手段, 有很好的效果。

2.1.11 如果液体样品严重乳化, 可使用连续液液萃取仪进行样品萃取; 该方法对于实验仪器有一定的局限性

2.2 化学方法

2.2.1 采用比重接近1的溶剂进行萃取时，萃取液容易与水相乳化，这时可加入少量的乙醚，将有机相稀释，使之比重减小，容易分层。

2.2.2 补加水或溶剂，再水平摇动：向乳化混合物中缓慢地补加水或溶剂，再进行水平旋转摇动，则容易分成两相。至于补加水，还是补加溶剂更有效，可将乳化混合物取出少量，在试管中预先进行试探。这个比较有讲究，当你要的有机溶剂在上层，最好补加密度较小的乙醚，否则就补加密度较大的二氯甲烷或者氯仿。

2.2.3 加乙醇：对于有乙醚或氯仿形成的乳化液，可加入5~10滴乙醇，再缓缓摇动，则可促使乳化液分层。但此时应注意，萃取剂中混入乙醇，由于分配系数减小，有时会带来不利的影响。

2.2.4 对于乙酸乙酯与水的乳化液，加入食盐、硫酸铵或氯化钙等无机盐，使之溶于水中，可促进分层。另外，将乳化部分取出，小心地温热至50℃，或用水泵进行减压排气，都有利于分离。对于由乙醚形成的乳化液，可将乳化部分分出，装入一个细长的筒形容器中，向液面上均匀地筛撒充分脱水的硫酸钠粉末，此时，硫酸钠一边吸水，一边下沉，在容器底部可形成水溶液层。

2.2.5 加盐：加几滴饱和硫酸钠溶液或者少量无水硫酸钠晶体到样品中，并轻轻搅动水相；

2.2.6 铜线法用一根清洁的铜线，在末端圈一个平的环，将其放入乳化层，轻轻地上下移动1-2 min；

2.2.7 酸洗：向萃取液中加入浓硫酸，然后开始轻轻震荡（注意放气），然后激烈震荡5~10s，静置分层后弃去下层硫酸。然后重复操作数次，至到硫酸层为无色为止。净化后向有机层中加入25mL2%的硫酸钠水溶液洗涤三次，弃去水相；本净化方法不适合测定遇酸分解物质。

以上方法，基本都经过本实验室的验证。通过实验及日常工作经验，本实验室推荐物理方法进行乳化现象的消除及预防。对于化学方法进行破乳处理，除酸洗以外，别的方法效果均不太理想，且要使用大量试剂，所以本实验室不进行推荐。酸洗法虽然效果明显，但是对于待测组分有一定的局限性。各实验室可根据各自情况，进行破乳技术的选取，过程中要考虑是否对分析结果有影响。

参考文献

[1] 刘光诚.几种破乳方法[J]. 日用化学工业, 1983,(02)

[2] 刘亚辉.<http://www.bokee.net/newcirclemodule>

[3] 刘宇新,刘宇红. 含油乳化废水的破乳方法.内蒙古石油化工,2007,(08).