

· 研究报告 ·

沉积物中多氯联苯分析的纯化条件优化研究

余益军, 沈敏, 于红霞, 丁云杰, 冯建芳

(污染控制与资源化国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 比较了各种填料层析柱和洗脱液的差别, 并根据有机溶剂使用量较少的样品纯化方案, 建立了适用低有机质含量水体表层沉积物中不同极性多氯联苯 (PCBs) 的分析方法。结果表明, 该方法检测限在 0.11 ng/g ~ 0.35 ng/g (干重) 之间, 对主要多氯联苯同族体的回收率是 77.9% ~ 112.1%。用该法分析了长江中下游水体表层沉积物中的 PCBs, 质控结果表明, 该纯化方法的效果理想。

关键词: 沉积物; 多氯联苯; 纯化条件; 质量控制

中图分类号: O652.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2006)05-0011-04

Optimization of Cleanup Method and Quality Assurance for the Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Sediment Samples

YU Yi-jun, SHEN Min, YU Hong-xia, DING Yun-jie, FENG Jian-fang

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

Abstract: The study developed an effective and economical method for the analysis of PCBs with GC-ECD in surface sediment samples through evaluating the performance of silica gel and Florisil column coupled with different elution solvents with regard to consumption of solvent, sensitivity and limit of detection. The detection limits are in the range of 0.11 ~ 0.35 ng/g, and recoveries of main PCBs congeners range from 77.9% to 112.1% (average is 86.8%). Finally, PCBs in the surface sediment samples in the low reach of the Yangtze River were analyzed by using the optimized method and the quality control result shows that such method is effective.

Key words: Sediment; Polychlorinated biphenyls; Cleanup method; Quality Control

多氯联苯 (PCBs) 极难溶于水, 进入水体就很快积累到底泥有机质和生物脂肪中^[1]。积累在底泥中的 PCBs, 绝大部分可由食物链逐级传递而进入并积累到人体内, 当它们的含量超过一定界限时, 将引起内分泌功能紊乱^[2]。各同族体的物理化学性质不同, 对生物体的危害程度也随之不同^[3], 当前对 PCBs 的分析已发展到研究同族体种类及其含量分布的水平, 并且特别关注对人体危害严重的平面型二恶英类似物同族体 (“Dioxin-like” congeners)。

对于沉积物中 PCBs 提取液的纯化方法较多^[4], 一般采用浓硫酸纯化^[5]、氧化铝柱纯化^[6], 或用去活化硅胶 /AgNO₃ 硅胶 /H₂SO₄ 硅胶 /NaOH 硅胶 /Al₂O₃ 多级串联组成的复合硅胶柱一次纯

化^[7-9], 也有采用复合硅胶和凝胶渗透色谱柱结合的二次纯化^[10]。这些纯化方法均能很好的去除杂质和纯化组分, 但操作繁琐、有机溶剂用量大, 本身会对环境产生较大污染。现比较不同极性溶剂洗脱两种单一填料层析柱的纯化效果, 选择适用于低有机质含量沉积物中 PCBs 分析方法。该方法减少了有机溶剂用量, 简化了操作步骤, 通过该方法对 PCBs 进行回收率、方法空白和重复样等质量控制分析, 结果表明, 该纯化方法效果理想。用该法进行长江中下游水体表层沉积物中 PCBs 的分析,

收稿日期: 2006-03-13; 修订日期: 2006-06-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20375015)

作者简介: 余益军 (1982—), 男, 浙江龙游人, 在读硕士生, 主要从事环境监测方法研究。

— 11 —

结果也得到证实。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

HP 6890 气相色谱仪 - ^{63}Ni 电子捕获检测器 (GC - ECD)。正己烷、二氯甲烷 (农残级, Tedia); 硅胶 60 目 ~ 100 目 (分析纯), 使用前用二氯甲烷清洗, 180 活化; 硅酸镁为 60 目 ~ 100 目 (Sigma), 使用前 130 活化昼夜; 回收率实验基质石英砂 (Kemel) 为分析纯, 使用前经二氯甲烷 / 正己烷昼夜索氏提取清洗; 多氯联苯标准溶液 (SMR2262, ChemService 公司); 外标及回收率指示物十氯联苯 (DCB, 即 CB - 209) 购自 Supelco。

1.2 GC - ECD 分析

色谱条件: 毛细管柱 DB - 1 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 升温程序: 起始温度 60, 15 /min 升至 120, 10 /min 升至 180, 2 /min 升至 200, 4 /min 升至 240, 3 /min 升至 270 (保持 15 min); 载气为氦气 (1.5 mL/min), 氮气用作尾吹气 (60.0 mL/min)。进样器和检测器的温度分别是 260 和 320; 进样量 1 μL 。

分析的同族体: 2 个三氯联苯 (CB - 28, 29), 4 个四氯联苯 (CB - 44, 50, 52, 77), 5 个五氯联苯 (CB - 87, 101, 104, 105, 118), 4 个六氯联苯 (CB - 128, 138, 153, 154), 4 个七氯联苯 (CB - 170, 180, 187, 188), 3 个八氯联苯 (CB - 194, 195, 201), 1 个九氯联苯 (CB - 206), 以及十氯联苯 (CB - 209) 等。样品以量外标 DCB 定量。

1.3 洗脱条件选择

配制 50 ng/mL 的多氯联苯标准溶液, 通过硅酸镁与硅胶填料、内径为 10 mm 的玻璃层析柱 (层析柱自上而下依次填充了 0.5 cm 活化铜粉、0.5 cm 无水硫酸钠和 7 g 填充料, 以及预先处理的玻璃棉), 以不同极性的洗脱液洗脱, 每 10 mL 收集 1 次, 浓缩至 0.20 mL 后用 GC - ECD 测定。玻璃层析柱用正己烷湿法装柱。

1.4 样品前处理

样品自然风干后, 准确称取 5.00 g 与无水硫酸钠、活化铜粉一起装入已清洗的滤纸筒, 置于索氏提取器中, 用 150 mL 二氯甲烷与正己烷的混合溶液 (1:1) 索氏提取 20 h。然后在提取液中加入回收率指示物 DCB, 旋转浓缩后转入层析柱进行样品分离纯化。收集淋洗液旋转浓缩至 1 mL, 再

用小流量氮气吹扫定容至 0.20 mL。

1.5 质量控制

在方法建立过程中进行方法空白、基质加标和平行样的测定, 以及加标回收测定^[11]。

2 结果与讨论

2.1 不同填料层析柱的净化效果

2.1.1 硅酸镁作净化柱填料

采用硅酸镁填料、非极性洗脱液 (正己烷) 洗脱时, 选取具有 2、4、6、8、10 个氯的同族体 CB - 8、52、138、195 和 209 描绘 PCBs 同族体不同时刻的流出过程, 见图 1。

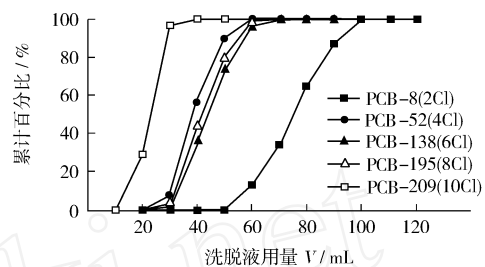


图 1 正己烷洗脱硅酸镁净化柱 PCBs 流出的累计百分比曲线

图 1 表明, 非极性洗脱液, 硅酸镁柱流出物的顺序与其分子极性密切相关, 非极性、弱极性同族体先流出, 洗脱液中首先发现的物质, 是呈现高度对称性的 CB - 209。大部分的 PCBs 用 60 mL ~ 70 mL 可以完全洗脱, 但也有 PCBs (主要是 CB - 77、126 两种) 不能被非极性洗脱液洗脱, 却能被 $V(\text{正己烷})/V(\text{二氯甲烷}) = 4:1$ 的混合洗脱液洗脱。CB - 77、126 两种物质都是类二恶英物质, 呈平面型结构^[12], 一般除了个别同族体, 100 mL 的洗脱液就能达到合适的回收率。这种填料层析柱可以用于不同极性溶剂的分级分离, 实验结果表明, 前 90 mL ~ 100 mL 非极性的洗脱液可以洗脱 PCBs、DDE 等, 若采用极性稍强的洗脱液, 可以分离 PAHs 组分和个别的 PCBs, 若采用更强极性的洗脱液, 可以分离双酚 A 和十氯酮等物质。因此, 采用这种填充料测定沉积物中的 PCBs, 并且要一次性测定非极性和极性的 PCBs 时, 应采用极性洗脱液。该法对于 PCBs 含量低的样品检测限比较高。

2.1.2 硅胶作净化柱填料

采用硅胶作净化柱填料和非极性洗脱液 (正

己烷)时,选取 5 个代表物质,描绘 PCBs 同族体流出过程中累积流出百分比与洗脱液用量的关系,见图 2。

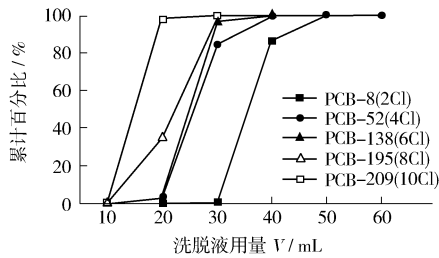


图 2 正己烷洗脱硅胶净化柱 PCBs 流出的累计百分比曲线

图 2 表明,硅胶填料净化柱使用非极性洗脱液时,流出物的顺序也与分子极性相关,但没有硅胶镁柱显著,它需要使用的有机溶剂量在 50 mL 左右,明显少于非极性洗脱硅胶镁柱溶剂的用量。

采用硅胶作净化柱填料,极性溶剂 V(正己烷) V(二氯甲烷) = 3 : 1 为洗脱液时,仍选取上述 5 个代表物质,描绘 PCBs 同族体流出过程中累积流出百分比与洗脱液用量的关系,见图 3。

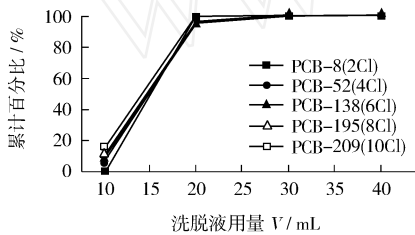


图 3 极性混合溶剂洗脱硅胶净化柱 PCBs 流出的累计百分比曲线

图 3 表明,使用极性洗脱液,各同族体的流出速度都较快,只需 40 mL 就可以完成洗脱,且无论极性大小的 PCBs 全部被洗脱。

通过对上述几种纯化条件分析,以及不同有机溶剂的购买代价,认为极性洗脱液 V(正己烷) V(二氯甲烷) = 3 : 1 与硅胶填料层析柱联用是经济有效的方法,因为它仅需要 40 mL 的有机溶剂,就能将研究中的不同极性的目标化合物分离纯化出来。

2.2 多氯联苯回收率

将 PCBs 同族体混合标样 SMR 2262 作为基准

物质,加入到基质石英砂中,采用上述优化的分离纯化方法,测定具有 3 ~ 10 个氯原子的 21 种 PCBs 同族体的回收率,见表 1。

表 1 PCBs 分析结果的质控报告

编号	回收率 / %	回收率 / %	RSD / %	LOD / (ng · g ⁻¹)
CB - 29	115.3	93.0	12.8	0.35
CB - 28 + 50	99.8	62.8	15.5	0.29
CB - 52	94.4	79.8	10.9	0.26
CB - 104	86.9	68.4	7.6	0.15
CB - 44	98.7	83.9	5.7	0.14
CB - 66	102.7	133.6	5.9	0.23
CB - 101	92.2	82.3	4.6	0.11
CB - 87	98.6	87.2	9.7	0.25
CB - 77 + 154	124.6	99.9	9.2	0.27
CB - 118	101.0	112.1	9.1	0.30
CB - 188	88.5	72.3	7.2	0.15
CB - 153 + 105	104.1	100.5	8.2	0.24
CB - 138	96.0	84.5	8.0	0.20
CB - 187	80.5	77.9	9.9	0.23
CB - 128	94.8	98.6	8.4	0.24
CB - 201	81.5	68.5	9.5	0.19
CB - 180	96.2	84.7	11.2	0.28
CB - 170	101.0	91.7	9.8	0.26
CB - 195	88.0	78.5	10.9	0.25
CB - 194	88.1	87.1	10.5	0.27
CB - 206	100.6	75.5	13.0	0.29

基质掺混各同族体质量比为 4 ng/g(干重) SMR 2262 混标,以硅胶镁为净化柱填充料,混合溶剂洗脱,3 次测定的平均值; 基质掺混各同族体质量比为 4 ng/g(干重) SMR 2262 混标,以硅胶为净化柱填充料,混合溶剂洗脱,9 次测定的平均值; 回收率的相对标准偏差; 方法全程检测限。

除部分化合物外,大多数 PCBs 的回收率为 77.9% ~ 112.1%,均值为 86.8%,相对标准偏差在 4.6% ~ 15.5% 之间。

在 EPA 8082 方法中,将土样加标后用索氏提取(Automated Soxhlet),再经过 GC - ECD 测定,得出的 PCBs 回收率见表 2。

表 2 EPA 8082 方法中土样 PCBs 的加标回收率

PCBs	1254	1254	1260	1260
加标量 / (ng · g ⁻¹)	5	50	5	50
回收率 / %	65.0 ~ 141	38.3 ~ 144	70.6 ~ 139	51.9 ~ 106
RSD / %	29.0	40.4	26.5	22.9

该方法加标质量浓度为 4 ng/g, 回收率 66.8% ~ 133.6% (平均 86.8%), 符合 EPA 8082 方法的要求。

2.3 方法检测限

通过 9 次全程回收率平行测定, 计算标准偏差, 当测定 5.00 g 样品, 定容到 0.20 mL, 进样 1 μ L 时, 方法的检测限在 0.11 ng/g ~ 0.35 ng/g 之间, 优于所见报道值^[7], 见表 1。

全过程空白测定值均小于两倍标准偏差。

2.4 样品测定

采用该方法对 2004 年采集的长江江苏段 7 个表层沉积物样品, 以及 2005 年采集的崇明岛附近 5 个表层沉积物样品进行测定, 结果以样品干重所含 PCBs 总量表示, 平行测定结果分别为 1.64 ng/g, 1.45 ng/g, 2.81 ng/g, 2.39 ng/g, 0.92 ng/g, 1.30 ng/g, 0.96 ng/g, 1.13 ng/g, 1.55 ng/g, 1.79 ng/g, 2.01 ng/g 和 9.69 ng/g, 均值为 2.30 ng/g。

3 结论

该方法对有机物含量呈中等程度的沉积物净化效果显著, 大多数 PCBs 的回收率在 77.9% ~ 112.1% 之间, 平均值为 86.8%, 方法检测限在 0.11 ng/g ~ 0.35 ng/g (干重) 之间。该法不仅经济, 而且在同等分析水平下, 回收率、检测限等与现有的研究持平或更好, 可以用于大规模环境样品的调查。

[参考文献]

[1] 王连生. 有机污染化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004:

724 - 728.

- [2] 周景明, 秦占芬, 丛琳, 等. 多氯联苯内分泌干扰作用及机理研究进展 [J]. 科学通报, 2004, 49(1): 34 - 39.
- [3] G OFONT, J MANES, J C MOLTO, et al. Current developments in the analysis of water pollution polychlorinated biphenyls [J]. Journal of Chromatography A, 1996, (733): 449 - 471.
- [4] 王赞, 杨嘉谟, 万辉. 痕量有机氯化物分析中心样品预处理方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 8 - 10.
- [5] 刘季昂, 王文华, 王子健. 第二松花江水体沉积物中难降解有机污染物的种类和含量 [J]. 环境科学, 1998, 18(6): 518 - 520.
- [6] 陈满荣, 俞立中, 许世远, 等. 长江口 PCBs 污染及水环境 PCBs 研究趋势 [J]. 环境科学与技术, 2004, 27(5): 24 - 25, 34, 35.
- [7] 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 等. 沉积物中多氯联苯测定中有机氯农药的排除及质量控制质量保证研究 [J]. 分析化学, 1999, 27(11): 1258 - 1263.
- [8] 杨永亮, 潘静, 李红莉, 等. 烟台、日照近海及南四湖沉积物中的多氯联苯 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 108 - 113.
- [9] 聂湘平, 蓝崇钰, 栾天罡, 等. 珠江广州段水体、沉积物及底栖生物中的多氯联苯 [J]. 中国环境科学, 2001, 21(5): 417 - 421.
- [10] 杨永亮, 潘静, 李悦, 等. 青岛近海沉积物 PCBs 的水平与垂直分布及贝类污染 [J]. 中国环境科学, 2003, 23(5): 515 - 520.
- [11] 胡冠九. 美国环境有机污染物监测中的质量控制技术 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(6): 44 - 46.
- [12] EPA: Table of PCB Species by Congener Number [EB/OL]. [2003 - 11 - 05]. <http://www.epa.gov/toxteam/pcbld/>.

本栏目责任编辑 张启萍

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2007 年《环境污染与防治》

中国自然科学核心期刊 中国科技论文统计源期刊 中国科技核心期刊
中国科技期刊文摘数据库刊源 《中国生物学文摘》和中国生物学文献数据库刊源

《环境污染与防治》期刊是由浙江省环境保护局主管、浙江省环境保护科学设计研究院主办, 是中国自然科学核心期刊, 是浙江省唯一的环境保护专业期刊, 创始于 1979 年, 主要刊登环境污染防治技术、资源综合利用、清洁生产、环境监测、环境规划和影响预测、环境政策法规、环境管理、ISO 14000 等方面的研究报告、专论、综述、调查报告等; 介绍最新环保技术和方法; 报道国内外环保动态信息; 承接刊登环保设备、仪器等产品及其他环保内容的广告。

本刊为月刊, 每期 10.00 元, 全年 120.00 元, 国内外公开发行, 邮发代号 32 - 15, 刊号 ISSN 1001 - 3865 / CN 33 - 1084 / X, 欢迎广大新老朋友订阅!

收款单位: 浙江《环境污染与防治》杂志社 开户行: 工行保椒支行 账号: 1202022709900021482

地址: 杭州市天目山路 109 号 邮编: 310007 联系电话: 0571 - 87996721, 0571 - 87986875 传真: 0571 - 87985753

E - mail: epc_zj@ep168.com 网址: www.zjepc.com