

毛细管气相色谱法测定鳌江表层沉积物中五氯酚和六氯苯

陈骥^{1,2}, 陈舜湖¹, 张祖麟², 李恩临³, 章岳蓬¹

(1. 苍南县环境监测站, 浙江 苍南 325800; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084;
3. 平阳县环境监测站, 浙江 平阳 325400)

摘要:建立了超声波萃取-醋酸酐原位衍生化-毛细管气相色谱同时测定鳌江表层沉积物中五氯酚和六氯苯的方法, 优化了试验条件。方法线性范围为 $5 \mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$, 五氯酚和六氯苯的检出限均为 0.5 ng/g , 沉积物标准物质的测定值符合质控要求, 基质加标的平均回收率分别为 77.7% 和 81.8%。

关键词:五氯酚; 六氯苯; 毛细管; 气相色谱法; 沉积物; 鳌江

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)04-0040-03

Determination of Trace Pentachlorophenol and Hexachlorobenzene in Surface Sediments of the Aojiang River by Capillary GC

CHEN Ji^{1,2}, CHEN Shun-hu¹, ZHANG Zhu-lin², LI En-lin³, ZHANG Yue-peng¹

(1. CangNan County Environmental Monitoring Station, CangNan, Zhejiang 325800, China;
2. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
3. PingYang County Environmental Monitoring Station, PingYang, Zhejiang 325400, China)

Abstract: A method was established for the ultrasonic extraction-in situ acetic anhydride derivatization and capillary gas chromatography detection of pentachlorophenol (PCP) and hexachlorobenzene (HCB) in surface sediments from the Aojiang river of Zhejiang Province. Experiment conditions were optimized. The results showed the good linearity was achieved in the range from $5 \mu\text{g/L}$ to $200 \mu\text{g/L}$, detection limits of PCP and HCB were 0.5 ng/g . The test results meted the quality control requirement of sediment standard materials. The mean recoveries of matrix were 77.7% and 81.8% separately.

Key words: Pentachlorophenol; Hexachlorobenzene; Capillary; Gas chromatography; Sediments; Aojiang river

鳌江是浙江省 8 大水系之一, 流域主要涉及平阳、苍南两县, 1996 年后水质全面降为劣类, 工业污染源主要是制革、造纸、宠物制品、卤制品等行业^[1]。五氯酚 (PCP) 及其钠盐用作木材、皮革、纺织品和纸张防腐剂已有几十年的历史, 还曾广泛作为除草剂、土壤熏蒸剂、杀真菌剂、杀藻剂、灭螺剂等使用^[2]。六氯苯 (HCB) 主要用作杀真菌剂, 以及生产五氯酚或其他化工产品的中间体^[3]。五氯酚和六氯苯为人类疑似致癌物^[2,4], 均被列入我国环境优先监测污染物黑名单^[5]。五氯酚和六氯苯在水中溶解度小, 挥发性低, 亲脂性强, 易通过径流、大气沉降、污水排放和水产养殖进入水环境, 并在沉积物和生物体中富集, 对环境造成持续破坏,

危害人体健康。今采用超声波萃取-醋酸酐原位衍生化-毛细管气相色谱法同时测定鳌江表层沉积物中的五氯酚和六氯苯, 为该流域环境管理与决策提供基础数据。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 配微池电子捕获检测器 (μECD), 安捷伦科技有限公司; HP-5 毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); AS20500AT

收稿日期: 2007-02-26; 修订日期: 2008-05-20

作者简介: 陈骥 (1975—), 男, 浙江苍南人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

型超声波清洗器 (500 W, 40 kHz), 天津奥特赛恩斯公司; 索氏抽提仪, 金坛环宇科学仪器厂; QGC-12T 型氮吹仪, 上海泉岛公司。

五氯酚、六氯苯标准品, 原国家环保总局标准样品研究所, 用正己烷稀释; 内标 2, 4, 5, 6-间二甲苯 (TCMX)、2, 4, 6-三溴苯酚 (TBP), 北京舒伯伟化工仪器有限责任公司; 沉积物标准物质 NIST SRM 1944, 北京百灵威化学技术有限公司; 二氯甲烷、丙酮、正己烷, 色谱纯, 美国 Tedia 公司; 无水硫酸钠, 分析纯, 于 300 °C 灼烧 2 h; 吡啶、醋酸酐, 分析纯; 浓硫酸, 优级纯; 试验用水为 MILLIPORE Milli Q RO 超纯水。

1.2 样品采集

2006 年 9 月在鳌江选取 6 个采样断面 (A1—A6), 使用抓斗式底泥采样器, 在每个断面采集 3 个样品, 合并保存。沉积物样品在室内自然风干, 研磨后过 80 目筛备用。

1.3 色谱条件

载气为氮气, 流量 1 mL/min; 尾吹气为氮气, 流量 60 mL/min; 不分流进样, 进样体积 1 μ L; 进样口温度 250 °C; 检测器温度 330 °C; 初始柱温 50 °C, 保持 2 min, 以 25 °C/min 升至 160 °C, 再以 5 °C/min 升至 230 °C, 保持 2 min, 以 25 °C/min 升至 260 °C, 保持 5 min。

1.4 试验方法

1.4.1 标准曲线绘制

用正己烷稀释配制 5 μ g/L、10 μ g/L、50 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L 五氯酚和六氯苯标准溶液系列, 吸取 1 mL 于 10 mL 具塞离心管中, 加入 20 μ L 吡啶、50 μ L 醋酸酐, 以及内标 TCMX 和 TBP, 使标准溶液中内标质量浓度为 100 μ g/L。在超声功率 300 W、占空比 50%、温度 35 °C 条件下衍生化 35 min, 加入 50% 硫酸溶液 1 mL, 振荡 1 min, 弃去硫酸层。标准溶液经饱和硫酸钠溶液和纯水洗涤后, 过无水硫酸钠脱水, 氮吹至近干, 用正己烷定容至 1 mL 待测。

1.4.2 基质加标

取 20 g 沉积物加 200 mL 二氯甲烷索氏抽提 72 h, 风干, 作为空白基质。取 2 g 空白基质于 10 mL 具塞离心管中, 加入一定体积标准溶液和内标, 放入振荡器中持续振荡 5 d^[6]。

1.4.3 样品测定

在 25 mL 具塞比色管中加入 2 g 沉积物样品、

10 mL 正己烷 - 丙酮混合溶液 (体积比为 1:1)、0.2 mL 吡啶、0.8 mL 醋酸酐, 以及内标 TCMX 和 TBP, 于超声功率 300 W、占空比 50%、温度 35 °C 条件下萃取 35 min, 衍生化反应同步进行^[7-8]。离心分离后取上清液, 加入 50% 硫酸溶液 5 mL, 振荡 1 min, 弃去硫酸层, 重复一次, 离心分离。萃取液经饱和硫酸钠溶液和纯水洗涤后, 过无水硫酸钠脱水, 氮吹至近干, 用正己烷定容至 1 mL 待测。

2 结果与讨论

2.1 标准与样品色谱峰

五氯酚和六氯苯标准色谱峰见图 1, 采样断面 A5 的色谱图见图 2, 可见磺化法净化效果较好, 能有效去除脂肪、色素等杂质。

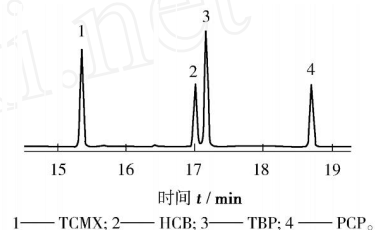


图 1 标准色谱峰

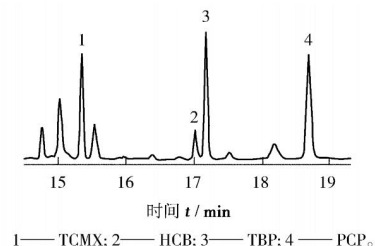


图 2 采样断面 A5 的色谱峰

2.2 方法检出限

参照美国 EPA 对方法检出限 (MDL) 的规定^[9], 取 2 g 空白基质, 加标质量比为 1 ng/g, 重复测定 7 次, 按公式 $MDL = s \times t_{n-1, 1-a=0.99}$ 计算五氯酚和六氯苯的检出限均为 0.5 ng/g。式中, s 为测定结果的标准偏差; n 为重复测定次数; $t_{n-1, 1-a=0.99}$ 为自由度 $n-1$ 、置信水平 99% 时的 Student's t 值。

2.3 准确度、精密度与加标回收试验

取 3 份 2 g 沉积物标准物质 (NIST SRM 1944), 按样品程序测定, 六氯苯均值为 5.28 ng/g,

RSD 为 4.2%, 与标准值 (6.03 ± 0.36) ng/g 的相对误差为 -12.4%。加标质量比为 5 ng/g 的各采样断面基质加标样品回收率见表 1。

表 1 各采样断面基质加标样品回收率 %

采样断面	五氯酚	六氯苯
A1	82.2	86.3
A2	80.3	84.5
A3	78.1	82.1
A4	75.2	80.3
A5	76.1	78.7
A6	74.4	79.2
平均值	77.7	81.8

2.4 沉积物样品测定

用该方法测定鳌江表层沉积物样品, 结果见表 2。

表 2 沉积物样品测定结果 ng/g

采样断面	五氯酚	六氯苯
A1	—	—
A2	23.8	3.70
A3	21.7	18.3
A4	7.30	—
A5	71.4	19.0
A6	42.1	3.50

与国内外河流及河口相比^[10-14], 鳌江表层沉积物中的六氯苯污染属于较低水平, 五氯酚污染属于中上水平。

[参考文献]

[1] 李恩临. 鳌江水污染特征及防治对策 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 24 - 25.

- [2] ATSDR. Toxicological profile for pentachlorophenol [R]. Atlanta: GA, 2001.
- [3] Euro Chlor. Hexachlorobenzene-sources, environmental fate and risk characterisation [R]. Brussels: Belgium, 2005.
- [4] ATSDR. Draft toxicological profile for hexachlorobenzene [R]. Atlanta: GA, 2002.
- [5] 中国环境优先监测研究课题组. 环境优先污染物 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [6] USEPA. Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses [R]. US: EPA, 2001.
- [7] LLOMPART M P, LORENZO R A, CELAA R, et al. Phenol and methylphenol isomers determination in soils by in-situ microwave-assisted extraction and derivatisation [J]. Journal of Chromatography, 1997(757): 153 - 164.
- [8] USEPA method 3550B, Ultrasonic extraction, test methods for evaluating solid waste [S].
- [9] USEPA method 508.1, Chlorinated pesticides, herbicides and organohalides by liquid-solid extraction and GC [S].
- [10] 许士奋, 蒋新, 谭永睿, 等. 长江沉积物中痕量氯代酚类化合物的测定 [J]. 环境化学, 2000, 19(2): 154 - 158.
- [11] AKEGRANMO, ROLF EKELUND, MATZBERGGREN. Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentrations in mussels, semipermeable membrane devices, and sediment [J]. Environ Sci Technol, 2000(34): 3323 - 3329.
- [12] LEE C L, SONG H J, FANG M D. Pollution topography of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in sediments along the Kaosiung coast, Taiwan—a comparison of two consecutive years survey with statistical interpretation [J]. Chemosphere, 2005(58): 1503 - 1516.
- [13] Euro Chlor. Pentachlorophenol Euro chlor risk assessment for the marine environment OSPARCOM Region-North Sea [R]. Brussels: Belgium, 1999.
- [14] 周霞, 余刚, 张祖麟, 等. 北京通惠河水和表层沉积物中的氯苯类有机物污染现状研究 [J]. 环境科学, 2005, 26(2): 117 - 120.

· 简讯 ·

南京 23 家企业污染严重上黑榜

2008 年 7 月 22 日, 南京市环保局公示了南京企业环境行为“绿黑榜”。可以通过绿、蓝、黄、红、黑 5 种颜色, 区分南京市 1132 家环境保护重点企业 2007 年在污染控制、环境管理和环境社会等 3 方面的表现, 绿色代表最优, 红色代表差, 黑色代表最差。1132 家参评企业中, 104 家企业因为环境污染严重上了红黑榜, 其中最差的黑色企业有 23 家, 而绿色企业只有 15 家。

从 2001 年以来, 南京开始实行企业环境行为信息公开化制度, 每年对企业的污染排放、内部环境管理等环境行为进行评价和分级, 并将评级结果向社会公布。去年参评企业比前年多了 26 家, 评定绿色企业有 15 家, 比前年少 17 家; 蓝色企业有 675 家, 比前年多 79 家; 黄色企业有 338 家, 比上年少 29 家; 红色企业有 81 家, 比上年少 7 家; 而黑色企业有 23 家, 与前年持平。

摘自 www.jshb.gov.cn 2008-07-23