

气相色谱法同时测定水中 28 种多氯联苯单体

胡恩宇, 杨丽莉, 王美飞, 母应锋
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要:采用液液萃取 - 浓硫酸磺化净化 - 气相色谱电子捕获检测器同时测定水中 28 种多氯联苯单体, 必要时利用质谱选择离子监测模式定性, 考察了萃取溶剂种类和体积及盐析效应对测定的影响, 比较了硫酸磺化和弗罗里硅土柱对萃取液的净化效果。方法在 1.00 $\mu\text{g/L}$ ~ 47.6 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 当取样体积为 200 mL 时, 方法检出限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.002 $\mu\text{g/L}$, 基体加标回收率为 95.8% ~ 103%, 相对标准偏差 18.7%。

关键词:多氯联苯单体; 液液萃取; 气相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006 - 2009(2010)01 - 0044 - 05

Determination of 28 Polychlorinated Biphenyls in Water by Gas Chromatography

HU En-yu, YANG Li-li, WANG Mei-fei, MU Ying-feng

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: A method for 28 polychlorinated biphenyl compounds determination in water was established by LLE/cleanup with sulfuric acid/GC-ECD and qualitative analysis by MS-SEM as needed. The influencing factors were discussed such as properties and volume of extracting solvent, salting-out effect and cleanup results of extracting solvents by sulfonation in sulfuric acid or Florisil SPE tubes. The good linearity of the method was obtained from 1.00 $\mu\text{g/L}$ to 47.6 $\mu\text{g/L}$, detection limits of the method from 0.001 $\mu\text{g/L}$ to 0.002 $\mu\text{g/L}$ at 200 mL sample, recoveries of matrix samples from 95.8% to 103%, RSD 18.7%.

Key words: Polychlorinated biphenyls; LLE; Gas chromatography; Water quality

多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) 是联苯苯环上的氢原子为氯所取代而形成的一类氯化物, 根据取代位置和取代数量的不同, 共有 209 种单体。PCBs 以往多用作绝缘材料, 以混合物的形式存在, 难溶于水, 易溶于脂肪和有机溶剂, 性质稳定, 难分解, 会在生物体内富集, 并可通过食物链传递^[1]。PCBs 是《斯德哥尔摩公约》第一批确定的持久性有机污染物之一, 目前在海水、河水、水底质、土壤、大气、水生生物、野生动植物及人乳和脂肪中均发现其污染^[2]。

水体中 PCBs 的提取方法有液液萃取^[3]、固相萃取^[4]、固相微萃取^[5]等, 其中液液萃取操作简单, 成本低; 固相萃取可富集大体积水样, 但固相萃取柱的活化、吸附、解吸过程耗时较长, 含颗粒物较多的水样在萃取过程中容易堵塞萃取柱, 萃取前需

过滤水样, 增加了分析时间, 容易造成损失, 且柱中的酞酸酯等物质会对测定产生干扰; 固相微萃取重现性较差。水样浓缩后的净化方法有硫酸硅胶柱和弗罗里硅土柱净化^[6]、浓硫酸磺化净化等^[7-8], 前者操作繁琐, 耗时长, 填料生产厂家和批次对试验空白值有影响; 对于基体复杂的水样, 萃取后有机相采用浓硫酸磺化, 净化效果显著。PCBs 种类繁多, 今选择其中 28 种单体作为目标化合物, 覆盖了二氯联苯到十氯联苯的不同取代种类, 采用液液萃取 - 浓硫酸磺化净化 - 气相色谱电子捕获检测器测定, 必要时利用质谱选择离子监测模式定性, 方法操作简单, 准确度高。

收稿日期: 2009 - 07 - 30; 修订日期: 2009 - 10 - 12

作者简介: 胡恩宇 (1977—), 女, 江苏淮安人, 工程师, 学士, 从事环境监测分析工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

岛津 GC-2010 型气相色谱仪, 配⁶³Ni 电子捕获检测器 (ECD)、AOC-20i 自动进样器, 日本岛津公司; Agilent 6890-5973 I 型气质联用仪, 美国 Agilent 公司; Turbo 型氮吹浓缩仪, 美国 Caliper 公司。

2 000 mg/L 28 种 PCBs 混合标准溶液, 百灵威公司; 弗罗里硅土固相萃取柱 (6 mL), 美国 Supelco 公司; 正己烷、二氯甲烷, 农残级, 德国默克公司; 无水硫酸钠, 分析纯, 使用前于 500 ℃ 烘烤 6 h; 浓硫酸、石油醚, 分析纯; 试验用水为去离子水。

1.2 色谱与质谱条件

1.2.1 气相色谱条件

DB-5MS 低流失毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 柱温: 120 ℃ 保持 1 min, 以 8 ℃/min 升至 220 ℃, 保持 8 min, 再以 8 ℃/min 升至 270 ℃, 保持 5 min; 气化室温度 280 ℃; 分流进样, 分流比 10:1; 载气为高纯氮气 (纯度 99.999%), 柱内采用恒定流控制方式, 流量 1.0 mL/min; ECD 温度 280 ℃; ECD 电流 0.2 nA; 尾吹气为氮气, 流量 40 mL/min; 进样体积 2.0 μL。

1.2.2 气质联用仪条件

DB-5MS 低流失毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 柱温: 150 ℃ 保持 2 min, 以 8 ℃/min 升至 260 ℃, 保持 10 min; 气化室温度 280 ℃; 不分流进样; 载气为高纯氮气 (纯度 99.999%), 流量 1.0 mL/min; EI 源温度 230 ℃; 接口温度 280 ℃; 四级杆温度 150 ℃。

1.3 样品前处理

取 200 mL 水样于 500 mL 分液漏斗中, 加 2 g 氯化钠, 用 30 mL 正己烷振荡萃取 30 s, 静置分层, 弃去水相。有机相通过装有无水硫酸钠的玻璃漏斗, 用 10 mL 正己烷分两次洗涤硫酸钠层, 若水样乳化严重, 则适量增加正己烷体积。合并有机相, 用氮吹浓缩仪于 40 ℃ 浓缩至约 5 mL, 加 1 mL 浓硫酸, 于涡旋混合器上混合 15 s, 弃去硫酸层, 若硫酸层颜色明显, 则重复磺化过程直至硫酸层近无色。加 2 mL 50 g/L 硫酸钠溶液于有机相中, 于涡旋混合器上混合 15 s, 弃去水相, 有机相用氮吹浓缩仪于 40 ℃ 浓缩、定容至 1 mL 后待测。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

在选定的色谱条件下, 用 ECD 检测, 28 种 PCBs 单体除 PCB-153 和 PCB-156 未分开外, 其余均分离良好, 气相色谱峰见图 1。在测定实际样品时, 对于基体简单的水样如饮用水, 采用 ECD 干扰较少, 将出峰物质与标准物质的相对保留时间进行比较, 已能满足定性要求。当水样基体较为复杂时, 有多个组分在 ECD 上有响应, 其中有些干扰组分与 PCBs 单体未能完全分离, 此时利用相对保留时间定性容易产生假阳性结果, EPA 8082 方法要求采用双柱或质谱检测器做进一步定性分析。采用不同极性的色谱柱分离样品, 能提高定性的可靠性, 但延长了分析时间, 且不能完全排除假阳性判断。质谱离子流图可提供特征碎片离子质荷比的信息, 定性功能比 ECD 强, 因而对于基体复杂样品, 利用质谱法定性更为可靠。质谱法的缺点是对 PCBs 的灵敏度不如 ECD, 可通过提高浓缩倍数、采用选择离子 (SM) 方式监测等方法提高灵敏度。28 种 PCBs 单体的选择离子总离子流见图 2 (图中括号内为定性离子质荷比)。

2.2 萃取溶剂的选择

将正己烷、石油醚浓缩 500 倍后分析试剂空白, 结果表明, 石油醚中的杂质在 ECD 上有明显响应, 干扰测定, 而正己烷浓缩后 28 种 PCBs 均未检出。加 2 g 氯化钠、200 mL 去离子水于 500 mL 分液漏斗中, 加入 5 ng PCBs 标准, 分别以 40 mL 正己烷、二氯甲烷为溶剂分两次萃取, 合并有机相, 浓缩定容后分析, 结果表明, 28 种 PCBs 在正己烷中的回收率 > 95%, 二氯甲烷的萃取效率低于正己烷, 且需用正己烷作溶剂转换。因此, 该试验选择正己烷为萃取溶剂。

2.3 萃取条件优化

加 2 g 氯化钠、200 mL 去离子水于 500 mL 分液漏斗中, 加入 10 ng PCBs 标准, 分别用 10 mL、20 mL、30 mL、40 mL 正己烷提取, 结果表明, 用 30 mL 正己烷萃取一次, 28 种 PCBs 的提取效率均 > 95%; 增加正己烷体积, 分两次萃取, 回收率无明显提高。因此, 该试验选择用 30 mL 正己烷萃取一次, 已能满足分析要求。

2.4 盐效应

加入适量无机盐, 利用盐析效应, 有利于水中的待提取组分更充分地进入有机相, 提高回收率。分别加入 0 g、1 g、2 g、3 g 氯化钠, 比较回收率, 结

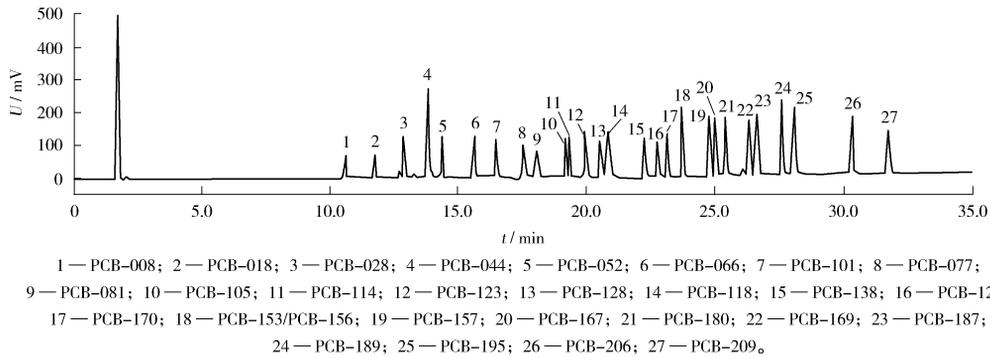


图 1 28 种 PCBs 单体的气相色谱峰

Fig 1 Gas chromatogram of 28 PCBs

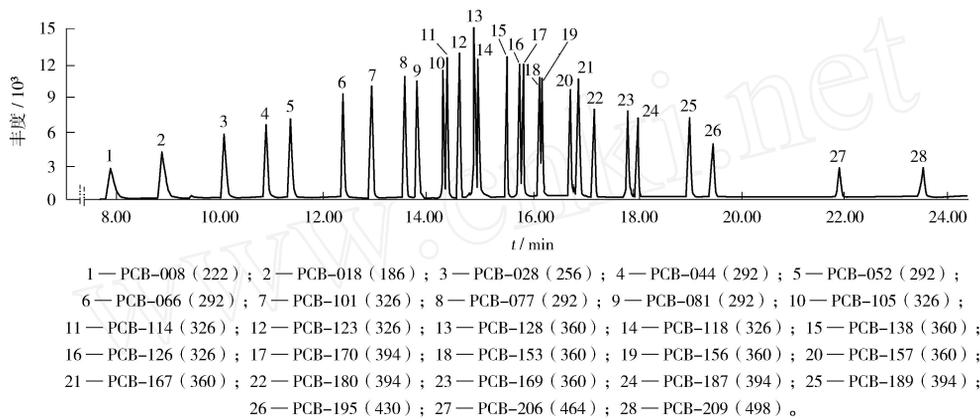


图 2 28 种 PCBs 单体的选择离子总离子流

Fig 2 TIC of 28 PCBs

果表明,随着氯化钠质量增加,回收率提高;加入 2 g 时,各组分回收率均 > 95%;再增加氯化钠质量,回收率无明显增加。因此,该试验选择加入氯化钠 2 g

2.5 净化效果

应用于废水监测时,正己烷可萃取多种有机化合物,在 ECD 上会产生干扰,萃取后需净化处理。文献报道对 PCBs 样品提取液的净化方法有磺化和固相萃取等,磺化方法简单,但加入浓硫酸时会产生大量热量,应注意操作安全,固相净化一般选用弗罗里硅土柱。分别采用两种方法对萃取液净化,净化后的色谱峰见图 3 和图 4。采用弗罗里硅土柱净化时,在柱温较低时有很多杂质未被净化,干扰 PCBs 的定性定量分析。采用硫酸净化后,干扰大大降低。经试验,将萃取液浓缩至约 5 mL 后再加入浓硫酸,小体积净化,操作简单,提高了试验安全性。

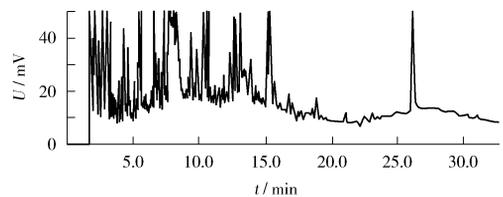


图 3 弗罗里硅土柱净化后色谱峰

Fig 3 Chromatogram of cleanup sample by Florisil SPE tubes

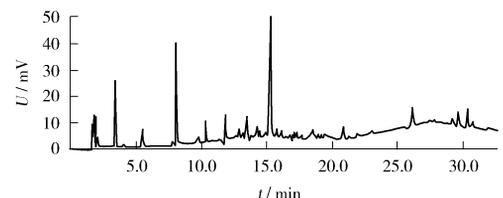


图 4 硫酸净化后色谱峰

Fig 4 Chromatogram of cleanup sample by sulfuric acid

2.6 标准曲线与检出限

将 28 种 PCBs 混合标准溶液配制成 1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、47.6 μg/L 标准工作溶液系列,以峰面积 Y 对各组分质量浓度 X 作线性回归,回归方程与相关系数见表 1。

在 200 mL 去离子水中添加低浓度 PCBs 标准,按照样品步骤处理后分析,以基体样品基线 3 倍信噪比确定方法检出限,见表 1。

表 1 28 种 PCBs 的标准曲线与检出限

Table 1 Linear regression equations and detection limits of 28 PCBs

UPAC 编号	回归方程	相关系数	检出限 / (μg · L ⁻¹)
PCB - 008	Y = 138X + 156	0.999 1	0.002
PCB - 018	Y = 164X + 245	0.997 6	0.002
PCB - 028	Y = 273X + 392	0.998 1	0.002
PCB - 044	Y = 179X + 195	0.997 8	0.002
PCB - 052	Y = 267X + 477	0.997 1	0.002
PCB - 066	Y = 254X + 445	0.996 7	0.002
PCB - 101	Y = 253X + 481	0.997 1	0.002
PCB - 077	Y = 213X + 285	0.998 7	0.002
PCB - 081	Y = 174X + 247	0.998 6	0.002
PCB - 105	Y = 253X + 454	0.998 3	0.002
PCB - 114	Y = 246X + 477	0.998 4	0.002
PCB - 123	Y = 296X + 370	0.999 2	0.002
PCB - 128	Y = 219X + 441	0.997 7	0.002
PCB - 118	Y = 255X + 395	0.998 6	0.002
PCB - 138	Y = 268X + 481	0.997 0	0.002
PCB - 126	Y = 223X + 261	0.998 3	0.002
PCB - 170	Y = 264X + 601	0.996 7	0.002
PCB - 153/ PCB - 156	Y = 426X + 1.01 × 10 ³	0.997	0.001
PCB - 157	Y = 376X + 607	0.998 3	0.001
PCB - 167	Y = 371X + 641	0.997 5	0.001
PCB - 180	Y = 363X + 648	0.998 5	0.001
PCB - 169	Y = 369X + 532	0.998 7	0.001
PCB - 187	Y = 399X + 629	0.998 8	0.001
PCB - 189	Y = 471X + 611	0.998 6	0.001
PCB - 195	Y = 423X + 683	0.998 6	0.001
PCB - 206	Y = 372X + 606	0.998 9	0.001
PCB - 209	Y = 299X + 587	0.999 1	0.001

2.7 精密度与加标回收试验

在 200 mL 自来水中加入不同体积的 PCBs 标准溶液,使水样中 28 种 PCBs 加标量分别为 0.010 μg/L 和 0.050 μg/L,用该方法平行测定 5 份,考察室内方法精密度与回收率,结果见表 2。

表 2 精密度与加标回收试验结果 (n = 5)

Table 2 Test results of precision and recovery (n = 5)

UPAC 编号	测定值 / (μg · L ⁻¹)	加标量 / (μg · L ⁻¹)	回收率 / %	RSD / %
PCB - 008	—	0.010	99.1	13.7
		0.050	100	10.0
PCB - 018	—	0.010	96.4	18.4
		0.050	98.6	7.7
PCB - 028	—	0.010	97.8	9.5
		0.050	99.4	8.2
PCB - 044	—	0.010	95.8	15.4
		0.050	98.7	10.8
PCB - 052	—	0.010	97.3	16.0
		0.050	100	6.4
PCB - 066	—	0.010	97.2	14.9
		0.050	102	6.3
PCB - 101	—	0.010	96.3	14.5
		0.050	99.9	8.5
PCB - 077	—	0.010	98.6	14.6
		0.050	103	6.2
PCB - 081	—	0.010	98.7	11.8
		0.050	103	11.6
PCB - 105	—	0.010	99.0	10.0
		0.050	101	5.6
PCB - 114	—	0.010	99.0	14.5
		0.050	101	5.2
PCB - 123	—	0.010	97.5	14.6
		0.050	100	6.2
PCB - 128	—	0.010	96.3	16.5
		0.050	101	5.5
PCB - 118	—	0.010	100	18.7
		0.050	101	7.6
PCB - 138	—	0.010	97.0	12.3
		0.050	101	7.6
PCB - 126	—	0.010	98.2	11.7
		0.050	102	7.5
PCB - 170	—	0.010	97.5	12.4
		0.050	100	4.9
PCB - 153/ PCB - 156	—	0.010	97.6	11.8
		0.050	101	3.2
PCB - 157	—	0.010	97.1	15.4
		0.050	100	4.0
PCB - 167	—	0.010	97.3	15.0
		0.050	101	2.2
PCB - 180	—	0.010	97.0	16.9
		0.050	101	4.7
PCB - 169	—	0.010	97.7	17.0
		0.050	101	8.3
PCB - 187	—	0.010	97.5	15.3
		0.050	101	3.7

续表

UPAC 编号	测定值 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%
PCB - 189	—	0.010	97.2	15.4
		0.050	101	4.3
PCB - 195	—	0.010	99.2	13.6
		0.050	101	3.5
PCB - 206	—	0.010	101	8.9
		0.050	101	6.1
PCB - 209	—	0.010	102	9.1
		0.050	102	5.1

[参考文献]

- [1] 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, 2007, 27 (5): 24 - 25.
- [2] 赵荣飏,秦占芬,赵汝松,等. 水和生物样品中痕量多氯联苯的分析方法研究 [J]. 分析化学, 2005, 33 (10): 1361 - 1365.
- [3] 魏爱泓,樊祥科,袁广旺,等. 毛细管柱气相色谱法测定海水中的多氯联苯 [J]. 海洋环境科学, 2007, 26 (6): 580 - 582.
- [4] 杨丽莉,母应锋,胡恩宇,等. 固相萃取 - GC/MS 法测定水中有机氯农药 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (1): 25 - 28.
- [5] 郇超,齐永安,庞玉娟,等. 固相微萃取 - 气相色谱法测定水中痕量有机氯农药 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (5): 26 - 29.
- [6] 王建华,张艺兵,林黎明,等. 毛细管气相色谱法同时测定水产品中的多氯联苯和有机氯农药残留量 [J]. 化学分析计量, 2003, 12 (2): 13 - 15.
- [7] 周传光,徐恒振,马永安,等. 毛细管 GC - ECD 测定环境样品中的 PCBs [J]. 海洋环境科学, 2000, 19 (4): 57 - 61.
- [8] 曲健,郑兴宝. 有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (5): 59 - 61.

2.8 实际水样测定

应用该方法测定本地区饮用水源地样品,结果均未检出,说明本地区水体 PCBs 污染较轻。

3 结语

采用液液萃取 - 浓硫酸磺化净化 - 气相色谱法测定水中 28 种 PCBs 单体,方法操作简便,灵敏度高,精密度与加标回收率均符合痕量分析的要求,在大量饮用水源水质分析中的应用效果良好。

· 简讯 ·

应对气候变暖地球生物须迁往低温地带

据新加坡《联合早报》报道,美国科学家说,陆地生态系统每年平均必须往气温较低地带迁移 420 m,才能适应地球暖化;无法迁移或迁移速度太慢如植物,以及迁移所需距离最大的物种,面临绝种的概率较高。

根据 2009 年 12 月 30 日发表的研究报告显示,因人类过多排放温室气体造成全球变暖,各物种的迁徙和适应新环境的能力将决定该物种是否能继续生存。而对各生物体自身来说,适宜气候地区距离越远,它们灭亡的可能性就越大。

该研究用需要迁徙的距离,表示生物面临的气候变化速度。研究显示,因山区生物只需移动很小距离,就可获得很大温度变化,故山区生物面临的气候变化速度最慢;因此,山地地区将保存部分物种到下个世纪,尤其是植物,不能像动物那样快速应对气候变化。相对而言,平原地区的物种,所面对的气候变化速度将更快。红树林或大草原等生态环境每年所需的迁徙距离,可能比 420 m 平均值多超过 1 倍。

摘自 www. jshb. gov. cn 2010 - 01 - 04

美国环保署提出更严格空气质量标准

据新华网,美国环境保护署 7 日公布新空气质量标准提案,收紧布什政府时期关于空气质量的标准。根据这一提案,空气中的臭氧浓度不高于 0.060 ppm 至 0.070 ppm (百万分之一) 才算达标。按照 2008 年 3 月实施的原有标准,空气中的臭氧含量不高于 0.075 ppm 就算达标。

据美国媒体报道,联邦政府的空气质量标准将对州一级和地方一级政府制定相关排放标准产生深远影响。发电厂和机动车等排放的二氧化氮等污染物是地表臭氧形成的源头,新的联邦标准不但意味着对这些排放“大户”的限制将更严格,剪草机等排放“小户”也可能受到更严格的限制。地方政府将有最多 20 年时间来达到联邦政府的标准,否则将面临联邦拨款扣减等惩罚。

臭氧是空气中光化学烟雾的主要成分,会对人的肺部造成危害,使人易患呼吸系统疾病。环保署预计,要想达到提案中的新标准,全美将投入大约 190 亿至 900 亿美元改善空气质量,能减少 130 亿至 1 000 亿美元的医疗开支。根据美国《洁净空气法》,联邦政府需每 5 年评估一次空气臭氧标准。美国媒体报道,石油、电力行业等以损害经济为由反对更新这一标准。

摘自 www. szhb. gov. cn 2010 - 01 - 11