

# 危险废物鉴定中痕量多氯联苯的前处理优化分析

唐文雅,竺美\*,黄冬梅,钟明颖,毛淑娟,王洋  
(四川省生态环境科学研究院,四川 成都 610041)

**摘要:**通过开展多种前处理技术对18种多氯联苯(PCBs)痕量分析的应用试验,对前处理影响因素和仪器条件进行优化,得出最佳参数,并将其应用于实际危废样品中痕量PCBs的测定。结果表明,以正己烷为萃取溶剂,萃取温度100℃,循环2次做加速溶剂萃取,用Si柱作为净化柱,洗脱溶剂体积为8 mL的净化条件下,18种PCBs在5.00 μg/L~500 μg/L范围内线性良好,方法检出限为0.04 μg/kg~0.31 μg/kg,加标样6次测定结果的RSD为4.5%~10.4%。实际危废样品测定结果为未检出~4.26 μg/kg,加标回收率为72.0%~105%。

**关键词:**多氯联苯;样品前处理;快速溶剂萃取;气相色谱-质谱法;危险废物

**中图分类号:**0657.63 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-2009(2021)03-0049-04

## Study on Optimization of Sample Preparation for Trace PCBs in Hazardous Waste Identification

TANG Wen-ya, ZHU Mei\*, HUANG Dong-mei, ZHONG Ming-ying, MAO Shu-juan, WANG Yang  
(Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu, Sichuan 610041, China)

**Abstract:** A variety of extraction techniques for trace analysis of 18 kinds of PCBs were studied, the pretreatment factors and instrument conditions were optimized, and the optimum parameters were applied to the determination of trace PCBs in hazardous waste. The results indicated that under the conditions of *n*-hexane as the extractant, 100 °C as the extraction temperature, twice of accelerated solvent extractions, Si column as the purification column, 8 mL of eluant, 18 kinds of PCBs had good linearity in the range of 5.00 μg/L to 500 μg/L. The detection limits were 0.04 μg/kg ~ 0.31 μg/kg, the relative standard deviations of spiked sample were 4.5% ~ 10.4% (*n* = 6). The measurement result of actual hazardous waste samples ranged from not detected to 4.26 μg/kg, the recoveries ranged from 72.0% to 105%.

**Key words:** Polychlorinated biphenyls; Sample pretreatment; ASE; GC-MS; Hazardous waste

多氯联苯(PCBs)是一组化学性质极其稳定的氯代芳烃类化合物,共有209种单体,是12种持久性有机污染物之一<sup>[1]</sup>。其既具有高毒性、雌激素效应,能损伤人体的中枢神经系统,毒害甲状腺,又有远距离迁移性、高脂溶性和强致癌、致畸、致突变效应<sup>[2-6]</sup>。PCBs在环境介质中多处于痕量或超痕量水平<sup>[7]</sup>,如何提高样品中目标物的富集效率,建立一种快速、简单、经济、灵敏的方法,对环境中的痕量PCBs的检测具有一定意义。PCBs前处理条件优化多见水<sup>[8-10]</sup>、空气<sup>[11]</sup>、土壤和沉积物<sup>[12-15]</sup>介质中的研究报道,而对于危险废物中PCBs的前处理条件优化研究较少。今通过优化前处理条件和

GC-MS分析参数,建立测定18种PCBs的快速溶剂萃取-气相色谱/质谱法,并将该方法用于危废中痕量PCBs的测定。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Trace 1300-ITQ 700型气相色谱-质谱联用

收稿日期:2020-04-10;修订日期:2021-03-15

基金项目:四川省科技创新基地(平台)和人才计划基金资助项目(2019JKY0016)

作者简介:唐文雅(1992—),女,四川犍为人,助理工程师,硕士,从事环境分析工作。

\*通信作者:竺美 E-mail: 4121014@qq.com

仪,美国赛默飞;ASE 350型快速溶剂萃取仪,美国赛默飞;非极性 DB-5MS型色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国安捷伦;JP-080S型超声波仪,深圳洁盟;Fotector-O4C型固相萃取仪,厦门睿科;HLB净化小柱(500 mg/6 mL)、C<sub>18</sub>净化小柱(1 g/6 mL)、Florisil净化小柱(1 g/6 mL)、Si净化小柱(1 g/6 mL),上海安谱公司;石英砂(450 °C烘烤4 h),成都科龙。

18种 PCBs 混合标液(100 mg/L,批号363859),十氯联苯替代物(100 mg/L,批号346469),四氯间二甲苯内标物(1 000 mg/L,批号333729),美国 o2si 公司;18种 PCBs 质控样(Q-10218-0,30 g,批号021119),NSI Lab 公司。

### 1.2 样品采集与前处理

按照《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019)的相关要求采集四川省某能源有限公司的焚烧残渣样品,置于棕色样品瓶中,4 °C下避光保存,保存期为14 d。该危废样品外观为灰黑色粉末状,有刺激性气味。

样品采集后经真空冷冻干燥,研磨过筛。准确称取10.00 g样品置于萃取池中,加入替代物,快速溶剂萃取(ASE)。提取液浓缩至1 mL左右,经活化后的小柱净化、洗脱,洗脱液浓缩至0.5 mL,加入内标,定容至1.0 mL。

### 1.3 仪器条件

升温程序:起始温度80 °C保留1 min,10 °C/min升温至210 °C,再以3 °C/min升温至226 °C,最后以20 °C/min升至280 °C,保持12 min。不分流进样,进样体积为1.0 μL。进样口温度280 °C,传输线温度280 °C。载气流量1.2 mL/min。离子源温度260 °C。数据采集方式为全扫描,溶剂延迟时间5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取过程优化

配制 PCBs 加标量分别为1.0 μg/kg和5.0 μg/kg的模拟样品(基质为石英砂),分别开展ASE萃取、超声萃取(UE)、微波萃取(MAE)3种萃取方式的比对试验。结果表明,MAE萃取对 PCBs 各组分平均回收率分别为78.6%和85.8%,低于ASE萃取(94.8%和94.5%)与UE萃取(95.4%和93.6%)对目标物的平均回收率。其中,ASE萃取对于高质量比和低质量比加标样品测定结果的RSD均较小,重现性较好。最终选择ASE萃取作

为痕量 PCBs 的前处理提取方式,并对其萃取溶剂、温度、用量进一步优化。

分别考察正己烷、丙酮、二氯甲烷、二氯甲烷-丙酮混合溶液(体积比为1:1)、正己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比为1:1)、正己烷-丙酮混合溶液(体积比为1:1)作ASE萃取溶剂,萃取温度40 °C、60 °C、80 °C、100 °C、120 °C,循环次数1次、2次、3次,对1.0 μg/kg模拟样品的加标回收率。结果表明,正己烷和正己烷-丙酮混合溶液对18种 PCBs 萃取效果均较好,平均回收率分别为91.9%和92.4%,考虑到丙酮毒性较正己烷大,且为易制毒化学品,故选择正己烷作为ASE萃取最佳提取溶剂。随着ASE萃取温度的升高,PCBs 萃取效率明显增强。当萃取温度高于80 °C时,回收率趋于平稳,当温度为100 °C时,PCBs 各组分回收率最好(76.8%~105%)。随着ASE萃取循环次数的增加,PCBs 萃取效率逐渐增高,当循环次数超过2次时,回收率增加不明显,考虑到试剂成本和浓缩时间,ASE萃取最佳循环次数为2次。

### 2.2 GC-MS 条件优化

配制500 μg/L的 PCBs 混合标准溶液,GC-MS测定,分别考察升温程序,进样口温度(260 °C、270 °C、280 °C、290 °C、300 °C),离子源温度(230 °C、240 °C、250 °C、260 °C),载气流量(0.8 mL/min、1.0 mL/min、1.2 mL/min、1.5 mL/min、2.0 mL/min)对测定结果的影响。试验表明,PCBs 测定最佳升温程序为起始温度80 °C保留1 min,10 °C/min升温至210 °C,再以3 °C/min升温至226 °C,最后以20 °C/min升至280 °C,保持12 min;进样口温度为280 °C,离子源温度为260 °C,载气流量为1.2 mL/min,可实现18种 PCBs 组分的完全分离,且具有较强的峰面积响应值。与国标法《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 891—2017)相比,该方法提高了离子源温度和载气流量,有利于提高 PCBs 测定方法灵敏度。500 μg/L的18种 PCBs 混合标准溶液总离子流见图1。

### 2.3 净化条件优化

选择不同填料类型的净化小柱(C<sub>18</sub>、Florisil、HLB、Si),不同洗脱溶剂丙酮-正己烷混合溶液(体积比为1:9)、丙酮-正己烷混合溶液(体积比为1:1)、丙酮、二氯甲烷-正己烷混合溶液(体积比为1:9)、二氯甲烷-正己烷混合溶液(体积比为1:1)、二氯甲烷,不同洗脱剂用量(3 mL、5 mL、

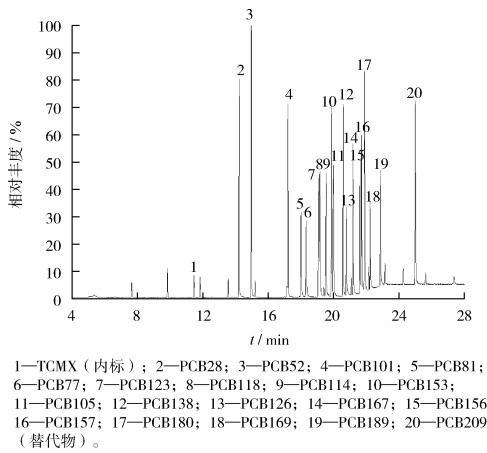


图 1 18 种 PCBs 混合标准溶液总离子流  
Fig. 1 TIC of 18 PCBs mixed standard solution

8 mL、10 mL、12 mL、15 mL), 分别对 50 μg/L 的 PCBs 标准溶液做回收率比对试验。结果表明, Si 柱对 18 种 PCBs 的回收率最好, 为 91.2% ~ 108%; 丙酮-正己烷混合溶液(体积比为 1:9)洗脱效果最佳, PCBs 各组分平均回收率为 84.7% ~ 106%; 随着洗脱溶剂体积的增加, PCBs 的净化回收率越好, 当洗脱体积为 8 mL 时, PCBs 回收率为 92.1% ~ 103%, 洗脱体积继续增加, 回收率趋于平稳。

2.4 方法效能验证

配制 5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 的 PCBs 标准系列, 在 1.3 条件下从低质量浓度到高质量

浓度依次测定, 以质量浓度为横坐标, 对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线, 结果见表 1。

按 1.2 所述处理, 在 1.3 条件下对 1.00 μg/kg 的加标样品进行 7 次平行测定, 计算标准偏差  $S$ 。根据文献[16]附录 A 的规定, 按照公式  $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$  计算各组分的方法检出限, 并将检出限结果与国标法[17] 比对, 结果见表 1。由表 1 可知, PCBs 各组分检出限为 0.04 μg/kg ~ 0.31 μg/kg, 低于国标法检出限, 满足痕量 PCBs 测定的要求。

按 1.2 所述处理, 在 1.3 条件下对 50.0 μg/L 的 PCBs 加标样进行 6 次平行测定, 结果表明 18 种 PCBs 6 次测定结果的 RSD 为 4.5% ~ 10.4%。将该方法用于测定 18 种 PCBs 质控样, 质控样编号为 Q-10218-O, 批号 021119 (测定质量分别为 0.200 g、0.500 g、2.000 g), 结果见表 1。由表 1 可知, 18 种 PCBs 测定结果均在可接受范围内, 符合质控要求, 且当称样量减少为 0.200 g 时, 测定结果依然准确。由此可见, 该方法精密性与准确度良好, 适用于痕量 PCBs 的测定。

2.5 实际样品测定

危废样品采集于四川省某能源有限公司的焚烧渣, 按 1.2 所述处理, 在 1.3 条件下测定, 并做两个质量比水平的加标回收试验, 结果见表 2。由表 2 可知, 该危废样品中有 11 种 PCBs 有不同程度的检出, 检出值为 0.22 μg/kg ~ 4.26 μg/kg, 加标回收率分别为 72.0% ~ 103% 和 76.9% ~ 105%。

表 1 18 种 PCBs 标准曲线及检出限

Table 1 Standard curves and detection limits of 18 kinds of PCBs

| 目标化合物  | 线性方程         | 相关系数 R  | 方法检出限 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ |     | 质控样测定结果 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ |             |
|--------|--------------|---------|----------------------------------------------|-----|------------------------------------------------|-------------|
|        |              |         | 本方法                                          | 国标法 | 平均值                                            | 可接受范围       |
| PCB28  | $Y = 0.059X$ | 0.999 9 | 0.11                                         | 2   | 10.9                                           | 8.3 ~ 24.8  |
| PCB52  | $Y = 0.043X$ | 0.999 8 | 0.08                                         | 2   | 12.4                                           | 10.3 ~ 30.8 |
| PCB101 | $Y = 0.036X$ | 0.999 9 | 0.09                                         | 2   | 17.8                                           | 10.0 ~ 30.0 |
| PCB81  | $Y = 0.034X$ | 0.999 8 | 0.15                                         | 2   | 22.7                                           | 10.5 ~ 31.5 |
| PCB77  | $Y = 0.033X$ | 0.999 9 | 0.18                                         | 2   | 24.0                                           | 10.8 ~ 32.3 |
| PCB123 | $Y = 0.076X$ | 0.999 9 | 0.08                                         | 2   | 15.7                                           | 9.8 ~ 29.3  |
| PCB118 | $Y = 0.073X$ | 0.999 6 | 0.09                                         | 2   | 17.3                                           | 8.3 ~ 24.8  |
| PCB114 | $Y = 0.035X$ | 0.999 9 | 0.10                                         | 2   | 17.8                                           | 10.0 ~ 30.0 |
| PCB153 | $Y = 0.034X$ | 0.999 9 | 0.13                                         | 2   | 14.5                                           | 8.5 ~ 25.5  |
| PCB105 | $Y = 0.030X$ | 0.999 9 | 0.04                                         | 2   | 19.3                                           | 9.5 ~ 28.5  |
| PCB138 | $Y = 0.028X$ | 0.999 9 | 0.13                                         | 2   | 17.0                                           | 9.8 ~ 29.3  |
| PCB126 | $Y = 0.022X$ | 0.999 9 | 0.11                                         | 3   | 29.3                                           | 11.0 ~ 33.0 |
| PCB167 | $Y = 0.031X$ | 0.999 7 | 0.20                                         | 2   | 20.7                                           | 8.8 ~ 26.3  |
| PCB156 | $Y = 0.025X$ | 0.999 9 | 0.31                                         | 2   | 20.7                                           | 9.0 ~ 27.0  |
| PCB157 | $Y = 0.026X$ | 0.999 8 | 0.19                                         | 2   | 18.1                                           | 9.3 ~ 27.8  |
| PCB180 | $Y = 0.023X$ | 0.999 9 | 0.19                                         | 2   | 19.1                                           | 10.0 ~ 30.0 |
| PCB169 | $Y = 0.018X$ | 0.999 9 | 0.27                                         | 2   | 21.1                                           | 10.5 ~ 31.5 |
| PCB189 | $Y = 0.020X$ | 0.999 6 | 0.30                                         | 2   | 21.8                                           | 9.0 ~ 27.0  |

表2 危废样品测定结果

Table 2 Measurement results of hazardous waste samples

| 化合物    | 本底值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 加标量 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$           |       | 加标量 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$           |       |
|--------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|--------------------------------------------|-------|
|        |                                            | 测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 回收率/% | 测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 回收率/% |
| PCB28  | 1.13                                       | 1.86                                       | 73.7  | 5.55                                       | 88.4  |
| PCB52  | 0.45                                       | 1.27                                       | 81.8  | 4.30                                       | 76.9  |
| PCB101 | —                                          | 0.92                                       | 92.4  | 4.76                                       | 95.2  |
| PCB81  | 0.81                                       | 1.54                                       | 73.1  | 5.53                                       | 94.4  |
| PCB77  | 0.36                                       | 1.08                                       | 72.0  | 4.67                                       | 86.2  |
| PCB123 | —                                          | 0.81                                       | 80.8  | 4.68                                       | 93.6  |
| PCB118 | —                                          | 0.88                                       | 88.4  | 4.59                                       | 91.7  |
| PCB114 | —                                          | 0.95                                       | 94.9  | 5.14                                       | 103   |
| PCB153 | —                                          | 0.82                                       | 82.4  | 4.54                                       | 90.8  |
| PCB105 | —                                          | 0.88                                       | 87.6  | 4.65                                       | 92.9  |
| PCB138 | —                                          | 0.86                                       | 86.0  | 4.69                                       | 93.7  |
| PCB126 | 0.22                                       | 1.15                                       | 92.8  | 4.82                                       | 91.9  |
| PCB167 | 1.91                                       | 2.94                                       | 103   | 6.75                                       | 96.7  |
| PCB156 | 1.80                                       | 2.60                                       | 80.0  | 7.05                                       | 105   |
| PCB157 | 0.87                                       | 1.82                                       | 95.2  | 5.20                                       | 86.6  |
| PCB180 | 0.24                                       | 1.06                                       | 82.8  | 4.66                                       | 88.4  |
| PCB169 | 4.26                                       | 5.25                                       | 98.7  | 9.06                                       | 95.9  |
| PCB189 | 1.94                                       | 2.82                                       | 88.1  | 6.47                                       | 90.5  |

### 3 结语

建立了危险废物中 18 种 PCBs ASE 萃取 - GC/MS 方法,并优化了萃取和净化过程条件参数。结果表明,ASE 最佳萃取剂、萃取温度和循环次数分别为正己烷、100 °C 和 2 次,最佳净化柱填料为 Si,最佳洗脱溶剂为丙酮 - 正己烷混合溶液(体积比为 1:9),最佳洗脱剂用量为 8 mL。采用优化后条件测定危废中的 18 种 PCBs,操作简便,有机溶剂消耗少,前处理时间短,目标物色谱峰分离度高,方法检出限低,精密度高,对实际危险废物样品中痕量 PCBs 的测定具有一定适用性和可信性。

#### [参考文献]

- [1] 杨玉林,薛建,王晓云. 场地环境中多氯联苯的分析技术[J]. 山东化工,2017(15):103-105.
- [2] KRAMER S,HIKEL S M,ADAMS K,et al. Current status of the epidemiologic evidence linking polychlorinated biphenyls and non-hodgkin lymphoma, and the role of immune dysregulation [J]. Environmental Health Perspectives,2012,120(8):1067-1075.
- [3] 曹先仲,陈花果,申松梅. 多氯联苯的性质及其对环境的危害[J]. 中国科技论文在线,2008(5):71-77.
- [4] 王雄清,林英,弓加文. 多氯联苯对环境的污染和对动物及人体的危害[J]. 乐山师范学院学报,2002(4):56-60.
- [5] 聂湘平. 多氯联苯的环境毒理研究动态[J]. 生态科学,2003,22(2):171-176.
- [6] 阙明学. 我国土壤中多氯联苯污染分布及源解析[D]. 哈尔

滨:哈尔滨工程大学,2007.

- [7] 杨岚钦. 邻苯二甲酸酯和多氯联苯类化合物的超声微波协同萃取色谱分析[D]. 镇江:江苏大学,2010.
- [8] 尚小宴. 滇池水体中多氯联苯的分析测定研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2008.
- [9] ZHANG H J,ZHAO X F,NI Y W,et al. PCDD/Fs and PCBs in sediments of the Liaoh River, China: levels, distribution, and possible sources[J]. Chemosphere,2010,79(7):754-762.
- [10] 张付海,胡雅琴,田丙正,等. 全自动固相萃取 - GC - MS/MS 法测定水中多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(4):49-52.
- [11] 高丹,刘劲松,朱国华,等. 同位素稀释/高分辨气相色谱 - 质谱联用同时测定空气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚和溴代二噁英[J]. 分析化学,2013,41(12):1862-1868.
- [12] 李雪倩. PCBs 污染土壤预处理及污染物排放检测研究[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [13] 姚婷,张蓬,赫春香,等. 大连湾和杭州湾表层沉积物中多氯联苯和有机氯农药及风险评价[J]. 海洋科学,2014,38(7):47-56.
- [14] 时磊,沈小明,胡珂,等不同方法提取海岸带沉积物中多氯联苯及有机氯农药测定的比较[J]. 理化检验 - 化学分册,2014,50(9):1113-1116.
- [15] 高翔云,杨敏娜,刘秋香. 气相色谱 - 质谱法测定沉积物中的有机氯和多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术,2015,27(3):48-51.
- [16] 生态环境部. HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境出版社,2020.
- [17] 环境保护部. HJ 891—2017 固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱 - 质谱法[S]. 北京:中国环境出版社,2017.