

超声波萃取 - GC/MS 法测定土壤中多氯联苯

李娟, 高丹

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 建立了超声波萃取、氟罗里硅土柱净化、气相色谱/质谱联用选择离子扫描模式测定土壤样品中多氯联苯 Arochlor 系列的方法。方法线性良好, 灵敏度高, RSD 为 9.5% ~ 12.2%, 加标回收率为 65.0% ~ 105%, 标准土壤样品的测定结果也符合要求。

关键词: 多氯联苯; 超声波萃取; 气相色谱/质谱法; 土壤

中图分类号: O657.71 文献标识码: B 文章编号: 100622009(2007)06-0031-02

Determination of Arochlors in Soil by Ultrasonic Extraction and GC/MS

LI Juan, GAO Dan

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The method was established for determination of Arochlors in soil by ultrasonic wave extraction, Florisil column purification and selected ion GC/MS. It was good linear relationship between Arochlors concentrations and instrument responses, high sensitivity, and the recovery from 65.0% to 105%, RSD from 9.5% to 12.2%. The test result of standard reference soil sample was correct.

Key words: Arochlors; Ultrasonic wave extraction; GC/MS; Soil

多氯联苯 Arochlor 系列是多组分的商业混合物, 由化学性质相似的多氯联苯组成, 按照混合物中含氯百分数来命名。国内多氯联苯及其污染物现存量仍然很大, 由于管理力度不够, 技术规范不完善, 处置与保管不当, 其二次污染和永久性污染问题相当严重。目前我国还没有土壤中多氯联苯的监测方法标准, 只有固体废物中多氯联苯监测标准^[1], 但方法操作繁琐, 没有明确目标分析物和定量检出限。今采用超声波萃取法^[2-5]提取, 气相色谱/质谱联用 (GC/MS) 选择离子扫描模式, 测定土壤中 7 种多氯联苯混合物, 分析效果良好。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱/质谱联用仪 (Agilent 6890N/59731); 超声波萃取仪; 氮吹浓缩仪。

Arochlor 1016, Arochlor 1221, Arochlor 1232, Arochlor 1242, Arochlor 1248, Arochlor 1254, Arochlor 1260 十氯联苯标准溶液, 质量浓度均为

200 mg/L, 美国 SUPELCO 公司; Florisil 硅土柱 (1 g/6 mL), 美国 SUPELCO 公司; 正己烷, 农残级; 丙酮, 农残级; 无水硫酸钠, 优级纯。

1.2 色谱条件

DB-5ms 色谱柱 (30 m @ 0.25 mm @ 0.25 μm); 进样口温度 270 °C; 不分流进样, 流量 40 mL/min, 0.75 min; ECD 检测器; 柱温 80 °C (保持 2 min), 以 8 °C/min 升至 250 °C (保持 12 min); 柱流量 (He 气) 1.0 mL/min; 离子源温度 230 °C; 四级杆温度 150 °C; 接口温度 270 °C。

1.3 测定步骤

称取 10 g 土壤样品, 加入等量无水硫酸钠, 混合研磨脱水。加 2 Lg 十氯联苯替代物, 加入 30 mL 正己烷/丙酮溶液 (体积比为 1B1), 超声波萃取 5 min, 重复上述萃取过程 3 次, 合并萃取溶液, 过

收稿日期: 2007-04-26 修订日期: 2007-09-11

基金项目: 国家科技基础条件平台基金资助项目 (2004DKA10150)

作者简介: 李娟 (1973), 女, 江苏金坛人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

无水硫酸钠层除水, 氮吹浓缩至近干, 用正己烷定容至 1.0 mL。

用约 12 mL 正己烷/丙酮溶液 (体积比为 9B1) 洗涤、活化氟罗里硅土柱, 将上述正己烷浓缩液转移到小柱上过柱净化, 用正己烷/丙酮溶液 (体积比为 9B1) 洗涤接收约 10 mL 至浓缩管, 氮吹浓缩至 1.0 mL 待 GC/MS 测定。

1.4 标准曲线绘制

用正己烷配制 200 Lg/L、500 Lg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L Arochlor 1016、Arochlor 1260 和十氯联苯替代物混合标准溶液系列, 按上述色谱条件测定, 以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 其中 Arochlor 1016、Arochlor 1260 除定量外还作检测器线性响应测试。

配制 1.0 mg/L Arochlor 1221、Arochlor 1232、Arochlor 1242、Arochlor 1248、Arochlor 1254 单点标准溶液, 绘制单点曲线并定量。

1.5 选择离子扫描分析条件

Arochlor 1016、Arochlor 1260 和十氯联苯替代物的 GC/MS 选择离子扫描分析条件见表 1。

表 1 选择离子扫描分析条件

时间窗 t/min	目标化合物	扫描离子
5.0~9.0	联苯	152、154
9.0~12.0	一氯代联苯	188、190、152
12.0~13.0	二氯代联苯	222、224、187、152
13.0~16.17	三氯代联苯	256、258、188、186
16.17~17.80	四氯代联苯	190、292、255、220
17.80~19.0	五氯代联苯、七氯代联苯	394、396、362、360、324
19.0~29.0	十氯代联苯	498、500、428、356

表 2 Arochlor 1016、Arochlor 1260 特征峰与十氯联苯的标准曲线和检出限

物质名称	峰序号	保留时间 t/min	标准曲线	相关系数 r	检出限 w/(mg# kg ⁻¹)
Arochlor 1016	1	12.23	y = 5.464x - 1.380	0.9989	0.01
	2	14.97	y = 8.536x - 2.778	0.9986	0.01
	3	15.91	y = 12.047x - 4.523	0.9983	0.01
	4	16.53	y = 4.631x - 1.762	0.9982	0.01
Arochlor 1260	5	18.08	y = 2.947x - 1.264	0.9977	0.01
	6	18.63	y = 3.389x - 1.363	0.9987	0.01
	7	20.04	y = 6.729x - 2.801	0.9984	0.02
	8	21.22	y = 6.233x - 2.740	0.9987	0.02
	9	22.96	y = 4.293x - 2.125	0.9984	0.02
十氯联苯	10	30.21	y = 20.272x - 11.573	0.9971	0.01

1.6 定性定量分析

分别以 7 种 Arochlor 标准溶液指纹峰的谱图定性。在每种 Arochlor 指纹峰中选择 3~10 个定量峰定量, 要求定量峰分离度良好, 且峰高至少达到最高峰的 20%, 取平均值为最终定量结果。

2 结果与讨论

分析 7 种 Arochlor 的 GC/MS 全扫描谱图可以发现, 所有的多氯联苯单体基本都包含在 Arochlor 1016 和 Arochlor 1260 中, Arochlor 1016 包含绝大多数 (2~4) 氯代联苯, Arochlor 1260 包含绝大多数 (5~7) 氯代联苯。即在实际分析中, 用于 Arochlor 系列定性和定量的特征峰基本都包含在 Arochlor 1016 和 Arochlor 1260 中。因此, 该试验以这两种 Arochlor 为代表对测定结果作讨论。

2.1 标准曲线与检出限

1.0 mg/L Arochlor 1016、Arochlor 1260 与十氯联苯替代物的标准 GC/MS 峰见图 1。Arochlor 1016、Arochlor 1260 特征峰与十氯联苯的标准曲线和检出限见表 2。

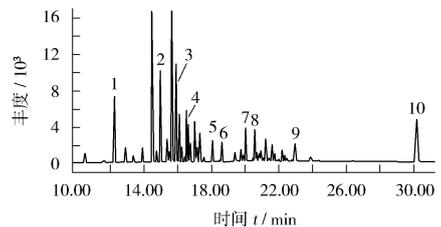


图 1 Arochlor 1016、Arochlor 1260 与十氯联苯标准 GC/MS 峰

在绘制监测点位图时,应按照国家规定标明方向标、图例、图序和图题,如大气监测点 - o G、废气监测点 - q Q、地表水监测点 - m W、废水监测点 - n S、噪声监测点 - w Z 等,只有统一图例才能方便阅读理解。此外,监测人员还应关注企业环保管理规章制度,了解企业针对化学品泄漏、环保设施故障等防治污染事故的应急措施。

6 方案和报告排版要规范

在验收监测方案和报告的编制过程中,常会出现建设项目名称不一致,使用污染物名称和计量单位不规范,使用章节标题、图题、文字字号、字体、行距、表格宽度、页边距不统一等问题。可在环境监测站内统一排版格式,执行排版规范要求。建设项目名称要以其单位公章、环评及审批意见中的名称为依据,使用统一、规范的全称。污染物名称和计量单位的书写,也应符合评价标准和国家法定计量单位规定。

7 结语

提高验收监测方案和报告的编制水平,适应项目建设单位的需要和环保行政主管部门的要求,是环境监测部门观念创新和增强生存能力必须完成的任务。

[参考文献]

- [1] 国家环保总局环境影响评价管理司. 建设项目竣工环境保护验收监测培训教材[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004
- [2] 孙力. 建设项目竣工环境保护验收监测中应处理好的问题[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 5- 6
- [3] 周宁晖. 建设项目环境影响评价现状监测存在的问题及对策[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(3): 4- 6
- [4] 洪成梅, 许良国, 杨海宁. 建设项目竣工环境保护验收监测探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(2): 44- 45
- [5] 陈倩, 蔡云飞, 沈亦钦. 项目管理在环境委托监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(2): 4- 5

本栏目责任编辑 李文峻 薛光璞

(上接第 32 页)

2.2 精密度与加标回收率

Arochlor 1016、Arochlor 1260 特征峰与十氯联苯的精密度和加标回收率见表 3。

表 3 Arochlor 1016、Arochlor 1260 特征峰与十氯联苯的精密度和加标回收率

物质名称	峰序号	添加值	回收率	RSD
		w/(mg·kg ⁻¹)	%	%
Arochlor 1016	1	0.1~1.0	65.0~78.5	12.1
	2	0.1~1.0	65.4~73.6	12.2
	3	0.1~1.0	65.7~80.2	11.1
	4	0.1~1.0	70.3~86.4	9.7
Arochlor 1260	5	0.1~1.0	77.8~89.5	10.5
	6	0.1~1.0	75.4~96.1	9.8
	7	0.1~1.0	73.6~94.2	9.5
	8	0.1~1.0	71.1~91.8	11.6
	9	0.1~1.0	80.0~105	10.7
十氯联苯	10	0.1~1.0	92.7~107	9.7

2.3 标准土壤样品测定

用该方法测定 0.2 mg/kg Arochlor 1260 标准土壤样品, 平行测定 3 份, 各特征峰测定值的算术平均值为 0.11 mg/kg~0.16 mg/kg, 测定均值为 0.14 mg/kg, 回收率为 70.0%。标准土壤样品 GC/MS 峰见图 2。

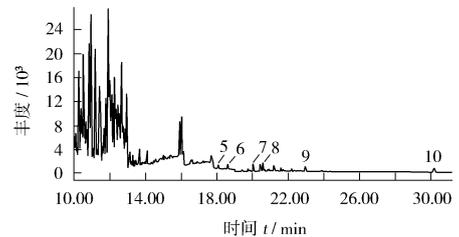


图 2 标准土壤样品 GC/MS 峰

3 结论

采用超声波萃取、氟罗里硅土柱净化、GC/MS 选择离子扫描模式测定土壤样品中多氯联苯 Arochlor 系列, 灵敏度高, 精密度和准确度均满足要求, 实际土壤样品的分析结果也令人满意。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. GB 13015-1991 含多氯联苯废物污染控制标准: 附录 A 废物中多氯联苯 (PCB) 的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991
- [2] EPA 3550 Ultrasonic extraction[S].
- [3] 熊双喜. 超声波提取及其快速检测土壤中的甲苯[J]. 科学技术与工程, 2007(10): 2321- 2322
- [4] 郎印海, 蒋新, 赵振华, 等. 土壤中 13 种有机氯农药超声波提取方法研究[J]. 环境科学学报, 2004(2): 291- 296
- [5] 余益军, 沈敏, 于红霞, 等. 沉积物中多氯联苯分析的纯化条件优化研究[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 11- 14