

# 快速溶剂提取 - 气相色谱法测定土壤中 19 种多氯联苯单体

李琴, 黄云, 唐琴秀

(云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

**摘要:**采用快速溶剂提取 - Florisil 固相萃取柱净化 - 气相色谱法测定土壤中多氯联苯单体, 探讨了有机氯农药对测定的干扰。方法在  $0 \mu\text{g/L} \sim 100 \mu\text{g/L}$  范围内线性良好, 19 种多氯联苯单体的检出限为  $0.06 \mu\text{g/kg} \sim 0.36 \mu\text{g/kg}$ , 基体加标回收率为  $78.6\% \sim 120\%$ , RSD 为  $0.2\% \sim 5.1\%$ 。

**关键词:**多氯联苯单体; 快速溶剂提取; 气相色谱法; 土壤

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1

文献标识码: B

文章编号: 1006 - 2009(2008)06 - 0037 - 03

## Determination of the 19 PCB Congeners in Soil by GC-ECD with ASE

LI Q in, HUANG Yun, TANG Q in-xiu

(Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming, Yunnan 650034, China)

**Abstract:** A method was established to determine 19 polychlorobiphenyl congeners in the soil by gas chromatography with ASE-florisil solid phase extraction column purity. It was discussed that organic-chlorine pesticides interfered the determination. The tests obtained following results: good linearity from  $0 \mu\text{g/L}$  to  $100 \mu\text{g/L}$ ; the detection limits of 19 polychlorobiphenyl congeners from  $0.06 \mu\text{g/kg}$  to  $0.36 \mu\text{g/kg}$ ; the recoveries of matrices from  $78.6\%$  to  $120\%$ ; the RSD from  $0.2\%$  to  $5.1\%$ .

**Key words:** Polychlorobiphenyl congeners; Accelerated solvent extraction; Gas chromatography; Soil

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一类典型的持久性有机污染物, 具有亲脂性、生物难降解性和高富集性。土壤中多氯联苯的测定尚未制定相应的国家标准, 推荐方法为气相色谱法和薄层色谱法<sup>[1]</sup>, 操作繁琐, 分辨率不高, 缺少定量检出限<sup>[2]</sup>。有报道采用超声波萃取 - 气相色谱 / 质谱法测定<sup>[3]</sup>, 简化了前处理步骤, 提高了分析灵敏度。今采用快速溶剂提取<sup>[4]</sup> - 气相色谱法<sup>[5]</sup>测定土壤中 19 种多氯联苯单体, 操作简便, 检出限低, 回收率高。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪, ECD 检测器, 美国 Agilent 公司; ASE 200 型快速溶剂萃取仪, 美国 D D NEX 公司; TURCOVAP2 型浓缩工作站, 美国 ZYMARK 公司; Florisil 固相萃取柱 (1 g, 6 mL), 美国 Agilent 公司。

100 mg/L 多氯联苯混合标准, 美国 AccuStandard 有证标准, 溶剂为正己烷, 包括 EPA 8082 中 19 种多氯联苯单体 (PCB1、PCB5、PCB18、PCB31、PCB44、PCB52、PCB66、PCB87、PCB101、PCB110、PCB138、PCB141、PCB151、PCB153、PCB170、PCB180、PCB183、PCB187、PCB206); 替代物 1.0 g/L 十氯联苯标准 (Decafluorobiphenyl), 美国 ChemService 有证标准, 溶剂为正己烷; 丙酮、正己烷, 农残级; 硅藻土: 于  $600^\circ\text{C}$  烘 4 h, 冷却后装入带聚四氟乙烯衬盖的棕色玻璃瓶, 置干燥器中备用; 无水硫酸钠 (分析纯): 于  $600^\circ\text{C}$  烘 4 h, 冷却后装入带聚四氟乙烯衬盖的棕色玻璃瓶, 置干燥器中备用。

### 1.2 试验步骤

#### 1.2.1 样品采集与制备

收稿日期: 2008 - 05 - 23; 修订日期: 2008 - 09 - 10

作者简介: 李琴 (1973—), 女, 云南大理人, 硕士, 从事环境监测工作。

土壤样品采自云南大理南涧县。用棕色磨口玻璃容器采集新鲜土样,于 4℃ 以下避光保存,样品应充满容器,采样和运输过程中需避免污染。

空白土壤样品制备:将硅藻土置马弗炉中于 600℃ 煅烧 4 h,冷却后装入带聚四氟乙烯衬盖的棕色玻璃瓶,置干燥器中备用。

1.2.2 样品萃取与净化

取 20 g 新鲜土壤样品,加入少量硅藻土,在蒸发皿中充分碾压分散(加标样品需加入多氯联苯和替代物混标)。加入硅藻土的目的是均匀分散土粒,以提高萃取效率,加入量根据土壤干湿度确定。将分散均匀的土样转移至 33 mL 萃取池,用硅藻土填满。萃取溶剂为正己烷/丙酮混合溶液(体积比为 1:1),萃取条件为:温度 100℃,压力 10.34 MPa,静态提取时间 5 min(在 5 min 预热平衡后),淋洗体积为萃取池溶剂体积的 60%,于 1.034 MPa 下氮气吹扫 100 s,静态提取 1 次。

将萃取液经无水硫酸钠脱水并浓缩转溶剂为正己烷后,过活化的 Florisil 固相萃取小柱,再用 12 mL 正己烷/丙酮混合溶液(体积比为 9:1)淋洗小柱,合并流出液与洗脱液,经浓缩工作站于 25℃ 浓缩至 0.5 mL,用正己烷定容至 1 mL 待测。

1.3 色谱条件

DB-35MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);载气为氮气;进样口温度 270℃;分流进样,分流比为 5:1,恒流模式,流量 1.0 mL/min;检测器温度 300℃;柱温:80℃ 保持 0.5 min,以 15℃/min 升至 110℃,保持 0.5 min,以 6℃/min 升至 250℃,再以 0.5℃/min 升至 265℃,保持 12 min;尾吹气为氮气,流量 60 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

用正己烷配制 5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、80.0 μg/L、100 μg/L 19 种多氯联苯单体及替代物十氯联苯混合标准溶液系列,在上述色谱条件下测定,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准曲线,结果见表 1。

2.2 实验室全程序空白

将空白土壤样品与样品相同萃取、净化、分析步骤测定,作为实验室全程序空白。多个实验室全程序空白测定结果表明,所有目标化合物均未检出。

表 1 19 种多氯联苯单体及替代物标准曲线

化合物	标准曲线	相关系数 <i>r</i>
PCB1	$Y = 0.715X - 0.512$	0.999 8
PCB5	$Y = 9.25X - 0.923$	0.999 7
PCB18	$Y = 5.85X - 1.07$	0.999 7
PCB31	$Y = 9.83X + 4.45$	0.999 8
PCB52	$Y = 7.70X + 6.46$	0.999 5
PCB44	$Y = 10.5X + 11.6$	0.999 5
PCB66	$Y = 12.9X + 21.0$	0.999 2
PCB101	$Y = 10.6X + 19.1$	0.999 0
PCB87	$Y = 16.5X + 27.8$	0.999 3
PCB110	$Y = 14.4X + 31.8$	0.999 0
PCB151	$Y = 14.6X + 21.9$	0.999 2
PCB153	$Y = 13.7X + 24.2$	0.999 2
PCB141	$Y = 20.7X + 34.3$	0.999 1
PCB138	$Y = 18.0X + 30.2$	0.999 0
PCB187	$Y = 16.4X + 16.6$	0.999 3
PCB183	$Y = 19.7X + 6.46$	0.999 6
PCB180	$Y = 20.9X + 30.3$	0.999 3
PCB170	$Y = 24.6X + 37.3$	0.999 3
PCB206	$Y = 23.7X + 24.8$	0.999 2
替代物	$Y = 15.9X + 6.42$	0.999 4

PCB1 只有 20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、80.0 μg/L、100 μg/L 5 个标准点。

2.3 检出限

取 20 g 空白硅藻土进行 7 次全程序加标测定,PCB1 加入质量为 40 ng,其余 18 种多氯联苯单体和替代物加入质量为 10 ng,用上述方法测定,计算标准偏差 *s*,按  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$  计算检出限,式中  $t_{(n-1,0.99)}$  为置信度 99%、自由度 *n*-1 时的 *t* 值。19 种多氯联苯单体及替代物检出限见表 2。

2.4 基体加标

取 20 g 新鲜土壤样品 3 份作基体加标。多氯联苯单体与替代物的加标质量均为 60 ng,该土样水分测定值为 14.2%,即加标质量浓度为 3.50 μg/kg,基体加标测定结果见表 3,基体加标样色谱峰见图 1。

2.5 干扰探讨

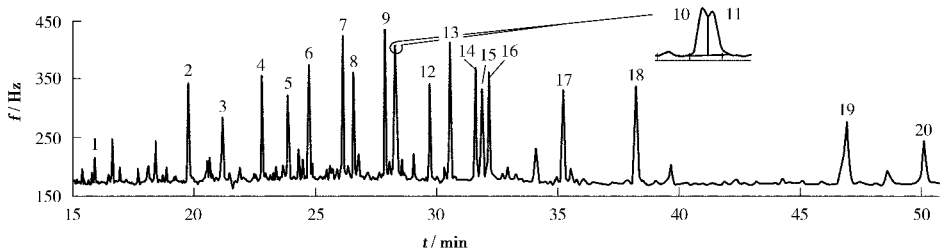
多氯联苯的测定会受到有机氯农药的干扰,主要来自 DDT。对此类样品需通过质谱进一步确认,然而 ECD 灵敏度较高,普通质谱难以达到其分析要求。有研究<sup>[6]</sup>采用二级质谱(GC/MS/MS 法)对多氯联苯定性和定量,排除了干扰离子,具有较高选择性,降低了检出限。对于超痕量多氯联苯的检测还可采取程序升温大体积进样方式,样品在进

表 2 19 种多氯联苯单体及替代物检出限

化合物	测定均值	s	RSD	检出限	平均回
	w/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	w/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	/%	w/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	收率/%
PCB1	1.25	0.12	9.2	0.36	62.5
PCB5	0.400	0.03	6.7	0.08	79.6
PCB18	0.410	0.05	12.8	0.17	83.0
PCB31	0.400	0.05	13.0	0.16	79.7
PCB52	0.440	0.04	9.7	0.13	88.3
PCB44	0.440	0.03	7.7	0.11	88.3
PCB66	0.430	0.03	6.6	0.09	86.1
PCB101	0.450	0.03	6.8	0.10	90.0
PCB87	0.430	0.03	6.4	0.09	86.4
PCB110	0.430	0.03	7.4	0.10	86.0
PCB151	0.430	0.03	6.8	0.09	86.8
PCB153	0.440	0.02	5.2	0.07	87.9
PCB141	0.430	0.02	4.7	0.06	85.3
PCB138	0.440	0.03	6.0	0.08	87.8
PCB187	0.430	0.02	4.3	0.06	86.2
PCB183	0.450	0.02	4.4	0.06	90.4
PCB180	0.410	0.03	8.0	0.10	81.3
PCB170	0.390	0.02	5.6	0.07	78.8
PCB206	0.410	0.03	6.1	0.08	82.8
替代物	0.430	0.03	7.3	0.10	85.1

表 3 基体加标测定结果

化合物	样品测定值	基体加标测定值	平均回	RSD	
	w/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	w/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	收率/%	/%	
PCB1	1.14	4.35	3.97	86.3	4.6
PCB5	—	3.94	3.79	110	1.9
PCB18	—	4.24	4.17	120	0.9
PCB31	—	3.70	3.34	101	5.1
PCB52	—	3.48	3.49	99.6	0.2
PCB44	—	3.46	3.42	98.3	0.6
PCB66	—	3.53	3.42	99.3	1.5
PCB101	—	3.30	3.40	95.7	1.6
PCB87	—	3.08	3.20	89.7	1.9
PCB110	—	3.33	3.45	96.9	1.7
PCB151	—	3.12	3.31	91.9	2.9
PCB153	—	3.14	3.20	90.6	1.0
PCB141	—	3.06	3.09	87.9	0.6
PCB138	—	3.16	3.24	91.4	1.2
PCB187	—	2.88	2.99	83.9	1.7
PCB183	—	2.71	2.79	78.6	1.5
PCB180	—	2.98	3.03	85.9	0.9
PCB170	—	3.02	3.07	87.0	0.8
PCB206	—	3.08	2.96	86.3	2.1
替代物	—	3.10	3.04	87.7	1.0



1 — PCB1; 2 — PCB5; 3 — PCB18; 4 — PCB31; 5 — PCB52; 6 — PCB44; 7 — PCB66; 8 — PCB101; 9 — PCB87; 10 — PCB110; 11 — PCB151; 12 — PCB153; 13 — PCB141; 14 — PCB138; 15 — PCB187; 16 — PCB183; 17 — PCB180; 18 — PCB170; 19 — PCB206; 20 — 1-氯联苯。

图 1 基体加标样品色谱峰

样口进一步浓缩,可再次降低检出限。

3 结语

采用快速溶剂提取 - 固相萃取柱净化 - 气相色谱法测定土壤中 19 种多氯联苯单体,方法操作简便,前处理时间短,萃取消耗溶剂少,萃取效率高,检出限低,精密度和回收率均符合测定要求。

[参考文献]

[1] 国家环境保护局. 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 (PCBs) 的测定 [S]. 北

京:中国标准出版社,1992

[2] 胡冠九,李娟,丁曦宁,等. 土壤中多氯联苯监测分析方法 [J]. 环境科学与管理,2006,31(5): 177 - 179.  
 [3] 李娟,高丹. 超声波萃取 - GC/MS 法测定土壤中多氯联苯 [J]. 环境监测管理与技术,2007,19(6): 31 - 32  
 [4] EPA 3545A, Pressurized fluid extraction (PFE) [S].  
 [5] EPA 8082A, Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography [S].  
 [6] 张景明,胡冠九,周春宏,等. 多氯联苯的气相色谱/质谱/质谱 (GC/MS/MS) 法测定 [J]. 中国环境监测,2003,19(3): 5 - 8