

土壤中多氯联苯简化计算定量方法研究

刘星 李江 张宗祥

(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘要:针对含有两种或两种以上 Aroclor 多氯联苯混合物的样品, 研究其简便易行的定性、定量方法。将复杂样品中的多氯联苯分别折算成 Aroclor 1016、1242、1260 含量, 在定性的同时予以定量。3 种不同组分混合样品的加标回收率分别为 68.2% ~ 80.6%、67.9% ~ 74.2%、67.1% ~ 76.8%, 实际土壤样品的测定结果与已有研究结果相吻合。方法缺点为无法识别和计算各 Aroclor 之间的准确比例, 可用于应急监测复杂组分样品中多氯联苯的测定。

关键词:多氯联苯; Aroclor 标准品; 气相色谱法; 定量; 定性; 土壤

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)04-0040-04

Research for Simplified Quantitative Calculation Method of PCBs in Soils

LIU Xing, LI Jiang, ZHANG Zong-xiang

(Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: An easy practical method was developed for qualitative and quantitative analysis of Aroclor mixture sample which contained two or more than two PCBs. PCBs in complex samples at qualitative analysis were respectively converted into Aroclor 1016, Aroclor 1242, Aroclor 1260 concentration for quantity at the same time. Spiked recoveries of 3 components in a mixed sample ranged from 68.2% to 80.6%, from 67.9% to 74.2% and from 67.1% to 76.8% respectively to show that test results of soil samples were consistent with previous test results. Shortage of the method was that it can't identify Aroclor component and can't calculate accurate proportion among Aroclor components. But the method can be used for determination of PCBs concentration in complicated component samples at emergency monitoring.

Key words: PCBs; Aroclor reference materials; Gas chromatography; Quantitative; Qualitative; Soils

多氯联苯 (PCBs) 属持久性有机污染物 (POPs) 中的一类, 依据取代的氯原子个数和位置的不同, 共有 209 种同类物。《斯德哥尔摩公约》附件 A 第二部分专门列出了与 PCBs 相关的条目, 各缔约方均同意在 2025 年前停用 PCBs, 努力在 2028 年全面禁用。PCBs 对环境和人体健康有较大危害^[1], 我国在 1974 年即停止生产。

PCBs 组分复杂, 给污染物的定性、定量带来了很大困难。分析者利用 PCBs 混合物样品与商品化标样的相似性, 设计了替换定量方法。当样品与标样的“指纹”相似时, 使用商品 PCBs 如 Aroclor 系列作为标样, 计算环境样品中 PCBs 的含量, 主要的定量方法有 Webb 与 Mc Call 在 1973 年创立的“各峰和”法和 Sawyer 推荐的总面积法。

今参考 EPA 8082 等方法^[2-9], 采用加速溶剂萃取 (ASE) - 浓硫酸净化 - 气相色谱双柱双检测器分析手段, 并借鉴多元线性回归用于 PCBs 定性识别的方法^[10-11], 对于组分较为复杂、定性较为困难的含 PCBs 样品, 将定性、定量方法作适当简化。以覆盖整个出峰范围的 Aroclor 1016、1242、1260 作为定性、定量依据, 将样品中的 PCBs 折算成这三者含量的叠加, 在定性的同时定量, 可以满足应急监测的需要。

收稿日期: 2012-03-06; 修订日期: 2012-05-23

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目 (0708)

作者简介: 刘星 (1957—) 男, 江苏泰州人, 高级工程师, 本科, 主要从事环境监测与管理工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A 型气相色谱仪(可用双进样器实现双色谱柱同时进样、双电子捕获检测器同时检测, ChemStation 化学工作站, 软件版本 B. 04. 03), 美国 Agilent 仪器公司; ASE 350 型加速溶剂萃取仪, 美国 Dionex 公司; R-215 型旋转蒸发仪, 瑞士 Buchi 公司; N-EVAP 型氮吹浓缩仪, 美国 Organomation 公司。

Aroclor 1016、1221、1232、1242、1248、1254、1260 标准溶液(35 mg/L, 溶剂为正己烷), 购自美国 AccuStandard 公司; 正己烷(农残级), 购自美国 J. T. Baker 公司; 浓硫酸(优级纯); 无水硫酸钠、氯化钠、碳酸氢钠(均为分析纯)。

1.2 试验方案

1.2.1 技术路线

目前, 在气相色谱分析方法体系中, 对 PCBs 的定性、定量通常参考 EPA 8082 方法。

(1) 以单物质表示: 根据单个峰的保留时间定性, 外标法定量; 或采用质谱法, 根据保留时间和质荷比定性, 内标法定量。

(2) 以 Aroclor 表示: 当与某 Aroclor 谱图相似时, 以该 Aroclor 的特征峰定性、定量; 当与任何 Aroclor 谱图均不相似时, 以各峰面积之和定量。

该试验着重探讨当样品谱图与任何 Aroclor 谱图均不相似时 PCBs 的定性、定量方法。

观察各 Aroclor 系列的出峰范围可以发现, 1016、1221、1232、1242、1248 的出峰范围较为接近, 1254 和 1260 的出峰范围较为接近。因此, 考虑选取 16 个峰(前 8 个为 1016、1221、1232、1242、1248 共有, 后 8 个为 1254 和 1260 共有), 分别用 1016、1242、1260 定量, 以 1016 和 1242 定量结果的平均值与 1260 定量结果之和作为样品中 PCBs 的总量, 定性结果则以 1016、1242、1260 分别表示(即在定性的同时定量)。

样品中 PCBs 含量的计算公式如下:

$$\text{PCBs 含量} = 1/2(\text{折算成 1016 含量} + 1242 \text{ 含量}) + 1260 \text{ 含量} \quad (1)$$

1.2.2 试验步骤

(1) 样品前处理: 称取 5 g 左右土壤样品, 加适量无水硫酸钠均质、研磨, 使成流状, 转移至 ASE 萃取池中, 用正己烷提取(萃取池温度 150 °C, 萃取时间 10 min);

(2) 萃取液经无水硫酸钠脱水后浓缩至约 5 mL, 用浓硫酸洗涤至澄清, 加入 250 g/L 碳酸氢钠溶液调节 pH 值至中性, 静置分层, 正己烷层经无水硫酸钠脱水, 氮吹浓缩定容至 1.0 mL 待测;

(3) 校准: 用一定浓度的 Aroclor 1016、1242、1260 标准分别进样, 计算各特征峰的校正因子;

(4) 按照公式(1)计算样品中 PCBs 含量。

1.2.3 色谱条件

色谱柱流量 0.9 mL/min(恒流模式); 柱箱温度: 初始温度 150 °C, 保持 3 min, 以 25 °C/min 升至 200 °C, 保持 2 min, 以 5 °C/min 升至 240 °C, 保持 3 min, 再以 5 °C/min 升至 280 °C, 保持 4 min; 进样口温度 280 °C, 不分流进样; 检测器温度为 300 °C; 色谱柱 1: DB-35ms 柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 色谱柱 2: DB-XLB 柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

1.2.4 目标峰的选择

根据上述试验技术路线, 在该色谱条件(色谱柱 1)下, Aroclor 1016、1221、1232、1242、1248 共有的前 8 个特征峰的保留时间分别为 8.744 min、9.933 min、11.382 min、11.693 min、12.341 min、13.223 min、13.741 min、14.638 min; Aroclor 1254 和 1260 共有的后 8 个特征峰的保留时间分别为 17.743 min、19.515 min、20.068 min、20.471 min、22.952 min、23.157 min、24.683 min、24.825 min。

2 结果与讨论

2.1 混合样品试验结果

用几种不同的 Aroclor 标准混合加标, 制成 3 种混合样品, 其中各 Aroclor 标准加标的比例为 1:1:1。混合样品 1 由 Aroclor 1016、1232、1248 组成; 混合样品 2 由 Aroclor 1221、1242、1254 组成; 混合样品 3 由 Aroclor 1232、1248、1260 组成。

在上述色谱条件下, 对含各 Aroclor 系列质量比分别为 0.056 mg/kg、0.280 mg/kg、0.840 mg/kg 的土壤样品平行测定($n=6$) 结果见表 1。

混合样品测定结果表明, 计算出的 Aroclor 1016、1242、1260 各质量比之间的比例, 能够粗略地表示原样品中不同 Aroclor 系列之间的组成。此外, 混合样品的加标回收率在 60% ~ 85% 范围, 表明该方法能够用于应急监测中组分较为复杂的 PCBs 样品的测定。

表1 混合样品测定结果

Table 1 Test results for mixed samples

Aroclor 系列质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	混合样品 1		混合样品 2		混合样品 3	
	测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%	测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%	测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%
0.056	0.040	71.4	0.038	67.9	0.043	76.8
0.280	0.191	68.2	0.206	73.6	0.188	67.1
0.840	0.677	80.6	0.623	74.2	0.616	73.3

2.2 两种定量方法对比

对比了该方法与总面积法两种定量方法的测定值,结果表明,对于不同基质、组分的土壤样品,

总面积法的测定值因组分不同偏差较大,而该方法的测定值较为一致。两种定量方法测定结果对比见表2。

表2 两种定量方法测定结果对比

Table 2 Test results comparison by two kind of quantitative methods

样品	质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	总面积法		该方法	
		定量结果 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%	定量结果 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%
1	0.084	0.049	58.3	0.067	79.8
2	0.420	0.461	110	0.341	81.2
3	1.26	0.884	70.2	0.929	73.7

2.3 半定量计算

配制 Aroclor 1016、1242、1260 混合标准溶液系列,质量浓度分别为 0.175 mg/L、0.350 mg/L、0.700 mg/L、1.40 mg/L、3.50 mg/L,根据各 Aroclor 中所选取特征峰的面积/峰高计算平均校正因子,结果见表3。

表3 各 Aroclor 平均校正因子

Table 3 Average calibration factors of each Aroclor

Aroclor 系列	平均校正因子 CF	
	峰高 m/ng	面积 m/ng
1016	117	325
1242	94.4	262
1260	205	672

当发生污染事故、情况紧急需要及时出具监测数据,或标准溶液购买不便时,可根据表3中的平均校正因子作半定量计算。

2.4 实际样品测定

用上述方法对某船只拆解公司周边的土壤样品进行测定,以 50 m 间距均匀网格布点,共采集 19 个样品,编号分别为 0—11 和 15—21(其中 0 号为背景点,1 号为拆解的电力设备存放点)。

将土壤样品谱图与 Aroclor 1242 标准谱图相对照可以发现,两者峰的分布范围和相互之间的比

例较为相似[见图1(a)(b)],但样品谱图中前段出峰较标准谱图多,表明样品中低氯代 PCB 含量更高。根据该试验确定的定量方法,1 号样品中 Aroclor 1016、1242、1260 的质量比分别为 3.06 mg/kg、3.15 mg/kg、0.008 mg/kg,PCBs 质量比的最终计算值为 3.11 mg/kg,与仅用最相似的 Aroclor 1242 的定量结果差异很小。

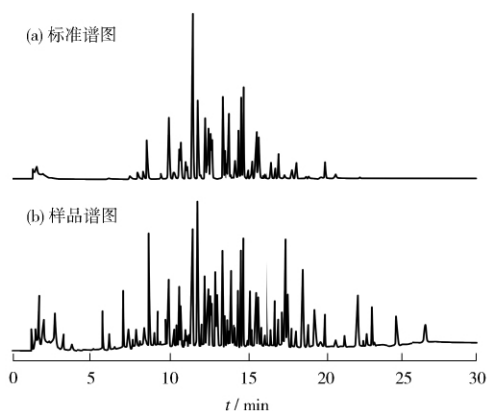


图1 土壤样品谱图与 Aroclor 1242 标准谱图对比
Fig. 1 Comparison between soil sample chromatogram and Aroclor 1242 standard chromatogram

有研究表明^[12],我国生产的 PCBs 产品与美国生产的 Aroclor 1242 标准最为相近,但前者低氯代

PCB含量更高,此结论与该试验的定量结果相吻合。

将测定结果按照与设备存放点距离远近进行排序(距离相同的点位取平均值),测定结果序列的秩相关系数为 -0.718 (当95%置信区间 $n=11$ 时,临界值 $W_p=0.618$),表明随着采样点位与设备存放点之间距离的增加,土壤中PCBs含量有明显下降趋势。PCBs质量比随存放点距离变化示意图2。

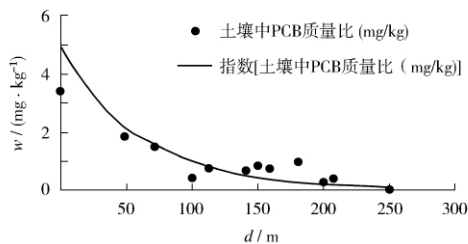


图2 PCBs质量比随存放点距离变化示意

Fig. 2 PCBs mass ratio with distance change of depositing site

3 结语

该试验确定的土壤中PCBs简化计算定量方法具有以下优点:①由于电子捕获检测器(ECD)灵敏度高,对所有电负性物质均有较好的响应,因而与总面积定量方法相比,该方法以峰高作为定量依据,在样品组分较复杂或干扰较多的情况下,测定结果较为准确;②Aroclor 1016、1242、1260标准覆盖了PCBs大部分出峰范围,作为定性、定量的依据较为合理;③用双色谱柱同时进样,提高了定性的准确性;④与索氏提取方法相比,使用加速溶

剂萃取仪,缩短了样品前处理时间。该定量方法的缺点为样品中各Aroclor之间的准确比例仍然无法识别和计算。综上所述,该方法能够满足应急监测中复杂组分PCBs测定的需要。

[参考文献]

- [1] 周景明,秦占芬,丛琳,等.多氯联苯内分泌干扰作用及机理研究进展[J].科学通报,2001,49(1):34-39.
- [2] U. S. EPA. EPA Method 8082, Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1996.
- [3] U. S. EPA. EPA Method 8000B, Determinative chromatographic separations [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1996.
- [4] U. S. EPA. EPA Method 3620C, Florisil cleanup [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2007.
- [5] U. S. EPA. EPA Method 3550C, Ultrasonic extraction [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2007.
- [6] U. S. EPA. EPA Method 4020, Screening for polychlorinated biphenyls by immunoassay [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2003.
- [7] U. S. EPA. EPA Method 3665A, Sulfuric acid/permanaganate cleanup [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1996.
- [8] 李娟,丁曦宁.土壤和沉积物中多氯联苯单体测定的净化方法研究[J].环境监测管理与技术,2011,23(6):57-60,64.
- [9] 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.
- [10] 祈辉,李玉武,刘威德,等.用多元线性回归分析法定量判别PCBs污染物类型[J].环境科学研究,2005,18(4):91-95.
- [11] 金军,张岱辉,陈宇东.焚烧炉及周围环境样品中多氯联苯的监测分析[J].上海环境科学,1997,16(2):24-26.
- [12] 张志,齐虹,刘丽艳,等.中国生产的多氯联苯(PCBs)组分特征[J].黑龙江大学自然科学学报,2009,6(6):809-815.

(上接第39页)

3 结语

采用梯度淋洗离子色谱法同时测定饮用水中 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等6种阴离子,避免了淋洗液配制过程带来的污染,方法操作简便,准确度和精密度良好,检出限能满足我国现行地表水、地下水和生活饮用水水质检测的要求。

[参考文献]

- [1] 刘玉芬,夏海涛,尹福军,等.离子色谱法同时分析啤酒中的有机酸和无机阴离子[J].分析试验室,2006,25(11):70-73.
- [2] 陶钢,牛星梅,许立峰.离子色谱法测定地表水中阴离子体系

的研究[J].环境监测管理与技术,1999,11(1):21-23.

- [3] 丁雪梅,王红斌,高路,等.抑制型电导-离子色谱法测定水中无机阴离子[J].环境监测管理与技术,2010,22(6):58-60.
- [4] 刘峰,马文琼,任红波,等.离子色谱法同时测定饮用水中7种阴离子研究[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2008,24(5):614-616.
- [5] 牟世芬,刘克纳,丁晓静.离子色谱方法及应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2005.
- [6] 方素珍,谢维平,傅晖蓉.离子色谱法梯度淋洗测定水中阴离子[J].中国卫生检验杂志,2008,18(3):546-547.
- [7] 夏静芬,施敏凤,龚晓芳.梯度淋洗离子色谱法同时测定雨水中12种有机酸和无机阴离子的研究[J].中国环境监测,2009,25(3):15-17.