

气相色谱测定沉积物中多氯联苯的样品处理方法研究

宋喜红, 宋吉德, 张学超, 李晓敏

(威海市海洋环境监测中心, 山东 威海 264209)

摘要: 通过比较密闭微波萃取、超声波萃取、索氏提取 3 种方法对沉积物中多氯联苯(PCBs)提取效率, 对比浓硫酸和 Florisil 小柱两种净化方式的净化效果, 在实验基础上建立了密闭微波萃取-Florisil 小柱净化-气相色谱(ECD)测定沉积物中多氯联苯的分析方法, 加标质量比为 0.2 ng/g 时, 其相对标准偏差(RSD)为 2.19%~8.71%, 回收率为 77.3%~94.6%, 检出限为 0.027~0.064 ng/g。采用该方法对威海湾养殖区沉积物中 PCBs 进行了监测, 结果表明本方法适用于海洋沉积物样品中 PCBs 的测定。

关键词: 沉积物; 多氯联苯; 密闭微波萃取; 超声波萃取; 索氏提取; 浓硫酸净化; Florisil 小柱净化; 气相色谱(ECD)

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)02-0040-05

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是一种典型的持久性有机污染物, 广泛应用于电力、电磁和液压设备, 是绝缘油、阻燃剂、导热剂、液压油、增塑剂和无碳复写纸的材料之一。多氯联苯因理化性质稳定广泛存在于空气、水、土壤和食物中。国内外研究表明, 多氯联苯可被植物和水生生物吸收并通过食物链传递和富集, 具有较强的亲脂性、生物难降解性和高富集性。多氯联苯进入人体后, 有致癌、致畸性能, 可引起肝损伤和白细胞增加症, 并可通过母体传递给胎儿致使胎儿畸形, 对人类健康危害极大。目前, 多氯联苯是联合国环境署致力于消除的 12 种高毒性化学品之一, 各国已普遍减少使用并停止生产多氯联苯^[1]。

国内外测定环境中多氯联苯的分析方法有气相色谱法^[2]、气相色谱/质谱联用法^[3]、气相色谱/串联质谱法^[4]等, 美国分析土壤中有有机氯农药的 EPA8270C^[5]、EPA8080A^[6]、EPA8081B^[7]和 EPA 8082A^[8]等方法已较为成熟。目前我国海洋沉积物中多氯联苯的仲裁方法见 GB17378.5-2007^[9], 以索氏提取器提取, 佛罗里土层析柱净化, 微型活性炭层析柱分离, 采用填充色谱柱分离各组分。该方法前处理耗时较多, 层析柱和色谱柱的填充对初学者有很大难度。本文根据现有的实验仪器, 通过比较密闭微波提取、超声波提取和索氏提取的效率, Florisil 小柱和浓硫酸的净化效果, 建立了密闭微波萃取-Florisil 小柱净化-气相色谱(ECD)测定的分析方法, 大大缩短了沉积物样品的前处理时间, 且其准确度和精确度都较

好地满足分析要求。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

正己烷中多氯联苯标准物质: 国家海洋环境监测中心配制, 10 组分混和标准样, 各组标称值 1.0 mg/L, 4℃冰箱中保存; 标准工作溶液: 根据需要, 取标准品放至室温, 以正己烷稀释至适当浓度, 4℃冰箱中保存; 正己烷: 色谱纯; 丙酮: 色谱纯; 浓硫酸: 优级纯; 无水硫酸钠: 优级纯, 600℃灼烧 6 h, 冷却后贮存于干燥器中备用; 铜粉: 200 目, 纯度 99.8%。沉积物标准品: 近海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW07314), 国家海洋局第二海洋研究所制。

1.2 主要仪器和设备

岛津 GC2104 气相色谱仪, 附电子捕获检测器(ECD)、自动进样器; 索氏提取仪; 超声波清洗仪; MARSX 微波萃取消解仪(美国 CEM 公司); 台式离心机(上海安亭科学仪器厂); 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); 氮吹浓缩仪; SPE 固相萃取装置; Florisil 小柱: 3 mL。

收稿日期: 2009-06-10; 修回日期: 2009-12-01

作者简介: 宋喜红(1974-), 女, 山东威海人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事环境监测, E-mail: sxh0631@126.com, 电话: 13561815522, 0631-5663228

1.3 方法

1.3.1 样品采集与制备

用抓斗式采泥器采集养殖区沉积物表层的样品,以 500 mL 磨口广口瓶装,实验室冰箱冷藏。样品于白糖瓷盘内摊平,自然风干,剔除砾石和颗粒较大的动植物残骸,以陶瓷研钵手工研磨后过 80 目金属筛,充分混匀,装入棕色玻璃瓶备用。

1.3.2 提取

1.3.2.1 密闭微波萃取

准确称取沉积物样品和无水硫酸钠各 5.0 g 混匀后置于萃取罐中,加 25 mL 丙酮-正己烷(1:1),在 115 °C 条件下萃取 20 min,降至室温,过滤入装有 0.5 g 铜粉的 60 mL 梨形分液漏斗中,以 5 mL 正己烷冲洗萃取罐 2 次。振摇分液漏斗 10 min 后静置,加入 5.0 g 无水硫酸钠,收集正己烷相于 150 mL 具塞鸡心瓶中,以 5 mL 正己烷淋洗 2 次。

1.3.2.2 超声波萃取

准确称取沉积物样品与无水硫酸钠各 5.0 g 混匀,置于具塞三角瓶内,加 40 mL 正己烷-丙酮(1:1)浸泡 12 h,超声提取 40 min,静置,将上清液过滤至 150 mL 梨型分液漏斗中,以 20 mL 正己烷重复提取 3 次,合并提取液。加入 0.5 g 铜粉振摇 10 min 后静置,加入 5.0 g 无水硫酸钠,收集正己烷相于 150 mL 具塞鸡心瓶中,以 5 mL 正己烷淋洗 2 次。

1.3.2.3 索氏提取

准确称取沉积物样品与无水硫酸钠各 5.0 g 混匀,装入预先用正己烷处理过的圆形滤纸筒内,放入索氏提取器中,加 80 mL 正己烷-丙酮(1:1)于 60 °C 水浴中回流提取 8 h,冷至室温。过滤入装有 0.5 g 铜粉的 150 mL 梨形分液漏斗中,以 5 mL 正己烷淋洗 2 次。振摇分液漏斗 10 min 后静置,加入 5.0 g 无水硫酸钠,收集正己烷相于 150 mL 具塞鸡心瓶中,以 5 mL 正己烷淋洗 2 次。

1.3.3 净化

1.3.3.1 浓硫酸净化法

以旋转蒸发器将鸡心瓶中的提取液浓缩至近干。将鸡心瓶中提取液以正己烷转移至 10 mL 离心管,氮吹浓缩至 1 mL。加 3 mL 浓硫酸,振摇 1 min,以 3000 r/min 转速离心分层,取上清液待测。

1.3.3.2 Florisil 小柱净化法

以旋转蒸发器将鸡心瓶中的提取液浓缩近干。用 20 mL 正己烷润湿 Florisil 小柱,近干时控制流速每秒一滴,用 3 mL 正己烷淋洗鸡心瓶 2 次将提取液

入柱,然后用 5 mL 正己烷洗脱,以 15 mL 离心管收集。收集液以氮吹浓缩至干,用正己烷定容至 1 mL 待测。

1.3.4 气相色谱条件

色谱柱: 30QC5/AC5-1.0(SGE), 30 m×0.53 mm×1.0 μm 毛细管柱; 检测器: 电子捕获检测器(ECD); 进样口的温度为 280 °C; ECD 检测器的温度为 300 °C; 色谱柱初始温度为 170 °C,保持 5 min 后以 10 °C/min 的速度升至 260 °C,然后保持 16 min,总运行时间为 30 min; 载气为 N₂,纯度 99.9999%; 流速: 恒线速率 20.0 cm/s; 进样方式: 无分流进样,分流比 1:5; 进样量 1.0 μL。

1.3.5 测定

根据样品液中多氯联苯含量情况,选定峰高相近的标准工作溶液,分别将标准工作溶液和样品液进样,在上述色谱条件下进行色谱分析,记录各组分的峰高,以标准样品的保留时间定性,外标法以峰高定量,单点校正,多氯联苯总量为各组分含量之和。

1.3.6 空白试验

除不加样品外,均按上述测定步骤进行。

2 结果与讨论

2.1 色谱图

多氯联苯色谱图见图 1。

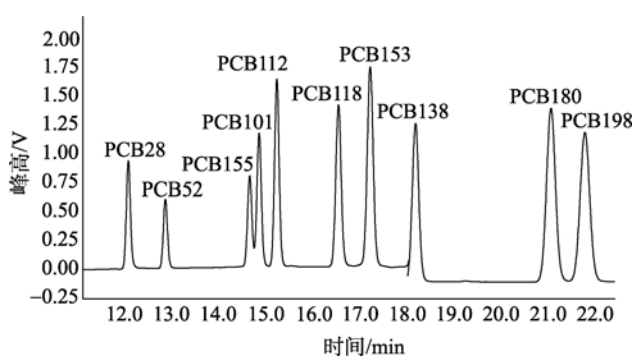


图 1 PCBs 标准品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of PCBs standard sample

2.2 浓硫酸净化和 Florisil 小柱净化回收率的比较

取多氯联苯标准溶液 0.1 mL 分别采用浓硫酸和 Florisil 小柱净化,引入 GC-ECD 定量。相应结果如表 1 所示。

表 1 浓硫酸净化和 Florisil 小柱净化回收率比较($n=5$)

Tab. 1 Recoveries and relative standard deviation of cleanup using concentrated sulfuric acid and Florisil column ($n=5$)

组分	浓硫酸净化		Florisil 小柱净化	
	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
PCB28	98.6	1.21	98.8	0.89
PCB52	85.4	1.68	95.6	1.05
PCB155	92.1	2.79	94.9	0.73
PCB101	95.3	1.91	97.3	0.82
PCB112	99.1	1.45	99.7	0.34
PCB118	88.6	2.46	97.9	1.22
PCB153	93.1	3.23	95.7	0.94
PCB138	99.0	2.29	97.9	0.83
PCB180	96.5	1.47	98.6	1.07
PCB198	97.8	1.86	97.3	1.15

表 1 结果表明, Florisil 小柱净化过程的平均回收率和相对标准偏差皆优于浓硫酸净化过程。

2.3 3 种方法提取效果的比较

取沉积物标准品 5.0 g, 加入多氯联苯标准溶液 10.0 μ L, 多氯联苯各组分加标皆为 2.0 ng/g, 分别用密闭微波萃取、超声波萃取和索氏提取 3 种方法进行提取, 经 1.3.3.2 净化后以气相色谱仪定量分析。同时做沉积物标准品加标空白。所得 PCBs 相应的平均回收率及相对标准偏差结果见表 2。

表 2 结果表明: 密闭微波萃取、超声波萃取、索氏提取 3 种提取方式对 10 种组分的平均回收率分别为 82.1% ~ 96.2%、71.4% ~ 86.4%、77.4% ~ 98.5%; 相对标准偏差分别为 1.09% ~ 5.43%、2.46% ~ 7.19%、

1.29% ~ 5.93%。密闭微波萃取效果较好。

相比而言, 密闭微波萃取操作简单、节省时间、节约溶剂、提取效率高, 特别适宜批量样品的处理, 因此在实验中采用密闭微波萃取用于 PCBs 的提取。

2.4 方法精密度和准确度

通过 2.2 和 2.3 的实验结果比较, 建立密闭微波萃取-Florisil 小柱净化-气相色谱(ECD)的分析方法。

取沉积物标准品 5.0 g, 加入多氯联苯标准溶液 1.0 μ L, 多氯联苯各组分加标皆为 0.2 ng/g, 按密闭微波萃取-Florisil 小柱净化-气相色谱(ECD)方法分析, 平行测定 7 次, 同时做沉积物标准品加标空白。结果见表 3。

表 2 不同提取方法回收率及相对标准偏差($n=5$)

Tab. 2 Recoveries and relative standard deviation of PCBs ($n=5$)

组分	密闭微波萃取		超声波萃取		索氏提取	
	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
PCB28	82.1	5.43	85.9	5.54	85.4	4.64
PCB52	92.3	2.71	81.6	3.63	91.2	5.93
PCB155	87.3	1.83	83.4	3.12	98.5	3.26
PCB101	84.1	4.41	82.3	2.46	91.3	3.24
PCB112	91.5	2.04	83.0	5.47	87.9	1.29
PCB118	96.2	4.35	81.5	3.05	78.7	5.36
PCB153	85.5	3.92	86.4	5.25	91.6	3.08
PCB138	90.5	1.08	71.4	7.19	77.4	5.47
PCB180	93.2	4.39	73.5	4.26	81.1	4.20
PCB198	88.0	2.64	78.7	3.87	84.7	2.87

表 3 回收率和相对标准偏差($n=7$)

Tab. 3 Recoveries and relative standard deviation of PCBs ($n=7$)

组分名	加标质量比(ng/g)	回收率(%)							平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7		
PCB28	0.2	81.5	84.3	89.4	85.6	77.9	91.2	84.3	84.9	5.31
PCB52	0.2	86.7	89.6	98.5	80.1	83.6	88.9	90.1	88.2	6.56
PCB155	0.2	95.3	94.5	98.2	95.8	92.5	92.3	93.5	94.6	2.19
PCB101	0.2	82.4	87.9	89.7	82.9	87.6	94.3	90.7	87.9	4.81
PCB112	0.2	84.3	82.9	81.8	80.6	92.5	91.8	80.9	85.0	5.96
PCB118	0.2	74.5	76.9	89.2	85.3	80.6	76.8	87.2	81.5	7.07
PCB153	0.2	87.4	81.5	86.7	88.1	84.9	89.2	83.5	85.9	3.18
PCB138	0.2	75.7	85.7	81.6	77.4	81.3	80.6	82.4	80.7	4.08
PCB180	0.2	76.4	73.6	89.5	78.3	72.9	81.5	68.9	77.3	8.71
PCB198	0.2	83.5	77.6	89.6	92.7	85.8	84.6	80.2	84.9	6.11

注: 1, 2, 3, ..., 7 为 7 个平行样

2.5 方法检出限

按密闭微波萃取-Florisil 小柱净化-气相色谱(ECD)方法, 重复分析 2.4 中多氯联苯各组分的添加质量比为 0.2 ng/g 的 7 个沉积物加标样品, 计算各组分的回收率标准偏差 S , 检出限 = $3.36 \times S$ 。多氯联苯

各组分的检出限见表 4。

2.6 实际样品分析

采用密闭微波萃取-Florisil 小柱净化-气相色谱(ECD)的分析方法对威海湾海养殖区 5 个站位沉积物样品进行分析, 结果见表 5。

表 4 PCBs 的方法检出限($n=7$)

Tab. 4 Method detection limits of PCBs ($n=7$)

组分名	检出限 (ng/g)	组分名	检出限(ng/g)
PCB28	0.048	PCB118	0.048
PCB52	0.064	PCB153	0.049
PCB155	0.052	PCB138	0.036
PCB101	0.049	PCB180	0.027
PCB112	0.036	PCB198	0.030

表 5 威海湾海区沉积物中 PCBs 测定结果

Tab. 5 Results of PCBs in sediments in Weihai Bay

组分	PCBs 质量比(ng/g)				
	站位				
	1	2	4	6	7
PCB28	0.197	—	0.202	0.564	—
PCB52	—	—	0.205	—	0.122
PCB155	0.368	0.435	0.502	0.698	0.89
PCB101	0.238	—	0.366	0.689	—
PCB112	0.167	—	0.11	0.239	0.304
PCB118	0.098	0.209	0.349	0.309	0.21
PCB153	—	—	0.223	0.365	0.242
PCB138	0.213	0.246	0.643	0.321	0.432
PCB180	0.078	—	—	—	—
PCB198	0.203	0.302	—	0.105	—
PCBs	1.562	1.192	2.6	3.29	2.2

注: “—”表示未检出; 测定结果为干质量比, 为样品平均值

3 结论

(1)分别采用密闭微波萃取、超声波萃取、索氏提取3种方法提取沉积物中的PCBs,结果表明三者提取效果相差不大,相比较而言,密闭微波萃取花费时间最短、溶剂用量最少,自动化程度高,在实验中采用密闭微波萃取提取沉积物中的PCBs是3种方法中最好的。

(2)分别以浓硫酸和Florisil小柱对提取液进行净化,结果表明Florisil小柱净化的回收率优于浓硫酸净化。

(3)采用密闭微波萃取-Florisil小柱净化-气相色谱(ECD)法测定海洋沉积物中的PCBs,方法操作简单,萃取效率高,大幅度缩短了每批样品分析周期,消耗萃取溶剂少,减少了对环境的二次污染,可满足海洋沉积物样品中PCBs的测定。

参考文献:

[1] 联合国环境规划署. 环境署倡导消除持久性有机污

染物多氯联苯[R]. 日内瓦: 联合国环境规划署, 2004.

[2] 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.

[3] Louter A J H, van Beekvelt C A, Montanes P C, *et al.* Analysis of microcontaminants in aqueous samples by fully automated on-line solid-phase extraction-gas chromatography-mass selective detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 725: 67-83.

[4] 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.

[5] EPA8270C, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC-MS)[S].

[6] EPA8080A, Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls by Gas Chromatography[S].

[7] EPA8081B, Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography[S].

[8] EPA8082A, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography[S].

[9] GB17378.5 - 2007, 海洋监测规范 第5部分: 沉积物分析 [S].

Research of the method treatment for determination of PCBs in sediment by GC

SONG Xi-hong, SONG Ji-de, ZHANG Xue-chao, LI Xiao-min

(Ocean Environment Monitoring Center of Weihai, Weihai 264209, China)

Received: Jun. ,10, 2009

Key words: Sediment; PCBs; Microwave extraction; Ultrasonic extraction; Soxhlet extraction; Concentrated sulfuric acid cleanup; Florisil column cleanup; GC(ECD)

Abstract: The sediment of ocean was extracted respectively by microwave extraction, ultrasonic extraction and Soxhlet extraction, and the extracted were purified through Florisil column or concentrated sulfuric acid cleanup. The recovery and precision experiment were both conducted to compare the three extractions and the two cleanup methods. A method for the determination of PCBs in sediment of ocean has been developed, which was extracted with microwave extraction and Florisil column cleanup, and the detection could be achieved by gas chromatography with electron-capture detection(ECD). The results showed that with this method satisfactory recoveries 77.3%~94.6%, relative standard deviation(RSD)2.19%~8.71% and detection limits 0.027~0.064 ng/g could be obtained. It was confirmed that the method could be used in sediment by the determination of PCBs in Weihai Bay.

(本文编辑: 张培新)