

实验技术

土壤与沉积物样品中多氯联苯总量的 气相色谱 - 质谱法快速分析

佟 玲, 吴淑琪, 杨佳佳

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘 要: 建立了土壤和沉积物样品中多氯联苯总量的快速分析方法。样品经加速溶剂萃取, Bond ElutPCB SPE 小柱净化后, 采用气相色谱 - 质谱测定多氯联苯的总量, 方法的平均回收率为 84%~106%, 相对标准偏差为 4.2%~8.4%, 多氯联苯总量的方法检出限为 2.25 ng/g。该方法快速、灵敏、准确, 适用于大部分土壤及沉积物样品中多氯联苯总量的快速筛查分析。

关键词: 土壤; 沉积物; 加速溶剂萃取; 固相萃取; 气相色谱 - 质谱; 多氯联苯总量

中图分类号: O657.71; O625.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2010)04 - 0398 - 05

doi: 10.3969/j.issn.1004 - 4957.2010.04.018

Rapid Determination of Total Polychlorinated Biphenyls in Soil and Sediment by Gas Chromatography - Mass Spectrometric Method

TONG Ling, WU Shu-qi, YANG Jia-jia

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: A gas chromatography - mass spectrometric (GC - MS) method was established for the rapid determination of total polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil and sediment. The sample was extracted by accelerated solvent extraction (ASE), and cleaned up with Bond ElutPCB solid phase extraction column. The analysis of PCBs was performed with GC - MS. The calibration curves of PCBs were linear in the investigated concentration range with correlation coefficients of 0.997 - 0.998. The average recoveries of each kind of chlorinated biphenyls and total polychlorinated biphenyls (PCBs) were ranged from 84% to 106%. The relative standard deviations were between 4.2% and 8.4%. The method detection limits (MDLs) of total PCBs was 2.25 ng/g. The result indicated that the method was rapid, sensitive and accurate, and was suitable for screening analysis of total PCBs in soil and sediment sample.

Key words: soil; sediment; accelerated solvent extraction (ASE); solid phase extraction (SPE); gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS); total polychlorinated biphenyls

多氯联苯 (PCBs) 作为一种持久性有机污染物被人们密切关注^[1-3]。一般以一种或多种已知各同系物含量和分布的工业品亚老格尔 (Aroclor) 为标准, 通过样品色谱峰与标准峰的峰形拟合, 对 PCBs 总量进行定性定量分析^[4]。常用的 PCBs 的分析方法有气相色谱法和气相色谱 - 质谱法等^[5-6]。由于多氯联苯异构体多, 分离复杂, 所以目前较多采用气相色谱 - 质谱进行分析^[7-12]。土壤和沉积物样品基体复杂, 净化步骤成为样品分析的关键。浓硫酸 - 高锰酸钾氧化法是传统的净化方法^[13], 但操作繁琐, 容易造成目标化合物的损失。本文用加速溶剂萃取 (ASE)^[14-15]对样品进行前处理, 然后采用专用 SPE 柱对土壤和沉积物样品的提取液进行净化, 优化其淋洗条件, 缩短了样品的前处理时间, 提高了分析效率, 该方法快速、灵敏、准确, 满足快速筛查的要求。

收稿日期: 2009 - 12 - 17; 修回日期: 2010 - 03 - 12

基金项目: 中国地质调查局地质调查工作资助项目 (1212010816028)

第一作者: 佟 玲 (1980 -), 女, 北京市人, 助理研究员, 硕士

通讯作者: 吴淑琪, Tel: 010 - 68999554, E-mail: wushuqi@cags.net.cn

1 实验部分

1.1 仪 器

DDNEX ASE 200型加速溶剂萃取仪(美国戴安公司); KL512/509J型 12位恒温水浴氮吹仪(北京康林科技股份有限公司); BUCHIR-210旋转蒸发仪(瑞士 Buchi); 固相萃取装置(美国 Supelco公司, 型号 12位); GCMS-QP2010 Plus气相色谱-质谱联用仪(日本 Shimadzu公司), 配有四极杆质量分析器; HT-8 MS毛细管色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m, 澳大利亚 SGE公司)。

1.2 试剂及材料

4种 Aroclor工业标准品溶液(质量浓度为 200 mg/L, 均购自美国 Supelco公司)分别为 Aroclor 1242、Aroclor 1248、Aroclor 1254、Aroclor 1260。将 4种 Aroclor工业标准品等体积混合后稀释配制成 4 mg/L 的混合标准储备溶液。PCB209(购自百灵威公司)的质量浓度为 10 mg/L, 根据需要稀释成 1 mg/L 的标准工作液。

正己烷、丙酮、乙酸乙酯、环己烷均为色谱纯; 无水 Na_2SO_4 (分析纯)。弗罗里硅土 0.15~0.25 mm (60~100目, 美国 Signa - Aldrich公司), 石墨化碳黑 0.075~0.15 mm (100~200目, PestiCarb, 美国 Cleanert Agela Technologies公司)。Bond ElutPCB SPE小柱(美国 Varian公司): 6 mL, 1 000 mg。

空白样品用实际土壤样品在马弗炉中 500 $^{\circ}\text{C}$ 下烘制得到。样品阴干后, 磨碎过 0.43 mm (40目)筛待用。

1.3 样品提取

称取样品 10 g, 与 5 g石英砂(起分散剂的作用)混匀后装入 22 mL萃取池中, 加入 100 μ L 1 mg/L 的回收率指示物(PCB209), 在萃取池中适当加入铜粉除去沉积物样品中硫后, 再进行 ASE提取, 提取溶剂为正己烷-丙酮(体积比 1:1)。系统压力为 10 MPa, 温度为 110 $^{\circ}\text{C}$, 加热时间 5 min, 静态时间 5 min, 冲洗体积为萃取池体积的 60%, 循环 2次。提取液经旋转蒸发仪浓缩至约 3~4 mL, 再进行氮气吹扫浓缩至约 1 mL后待用。

1.4 样品净化

固相萃取净化: 采用商品柱 Bond ElutPCB小柱对上述提取液进行净化。先用 5 mL正己烷预淋洗, 平衡后上样, 用 10 mL正己烷淋洗, 收集上样后的洗脱液。浓缩至 1 mL, 采用 GC-MS进行定性定量分析。

1.5 仪器参数

气相色谱: 进样口温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 载气流速 1.1 mL/min(恒线速度模式), 不分流进样, 进样时间 1 min。柱温箱条件: 初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min), 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3.67 min, 总分析时间为 58 min。

质谱条件: 传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度 220 $^{\circ}\text{C}$, 检测器电压 1.5 kV。

2 结果与讨论

2.1 定性定量条件

多氯联苯共有 209种同分异构体, Aroclor 1242、Aroclor 1248、Aroclor 1254和 Aroclor 1260主要是一氯至七氯取代的化合物, 八氯和九氯取代的化合物含量较少, 且在 EI电离源上的响应值较低。因此本文未研究八氯和九氯取代的多氯联苯化合物。图 1为 4种混合标准溶液(4 mg/L)中各氯代联苯的含量分布图。

本文依据仪器检出限并结合文献选择 Aroclor标准的定量峰原则^[4,13], 选取了 37个有代表性的色谱峰作为多氯联苯总量的定量依据。其中包括 7种指示性的多氯联苯(PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180), 以及每种氯取代在色谱图中第一和最后出峰的化合物。

根据每种多氯联苯同分异构体的质谱特征, 同时对空白样品, 选择无干扰的特征离子作为定性定量离子, 其保留时间及质谱参数见表 1, 多氯联苯总量共分为 6个时间窗口, 其中五氯联苯的保留时间范围较宽, 分别在第 3组和第 4组出现。图 2为 4 mg/L时 4种亚老格尔系列的质量色谱图, 从中能够看出各化合物的分离与分布情况。其中十氯联苯(PCB209)为回收率指示物, 用于样品前处理过程的

质量监控。

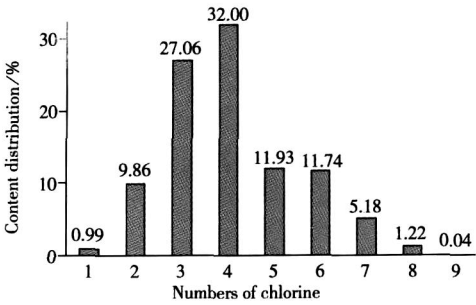


图 1 4 种 Aroclor 混合标准溶液中各氯代联苯的含量分布

Fig. 1 Content distribution of each kind of chlorinated biphenyls in four Aroclor series standards

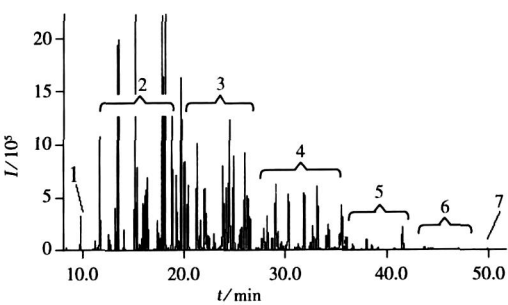


图 2 4 种 Aroclor 混合标准溶液的 GC-SIM MS 色谱图

Fig. 2 GC-SIM MS chromatogram of four Aroclor series standards
1. 2-chlorobiphenyl, 2. dichlorobiphenyl and trichlorobiphenyl, 3. tetra-chlorobiphenyl and pentachlorobiphenyl, 4. pentachlorobiphenyl and hexachlorobiphenyl, 5. heptachlorobiphenyl, 6. octachlorobiphenyl

表 1 各氯代联苯化合物的气相色谱-质谱分析条件

Table 1 Analysis conditions of each chlorinated biphenyls by GC-SM MS

Na	Compound	Numbers of peaks	Windows of retention time t/min	Qualitative ions m/z
1	2-Chlorobiphenyl(一氯联苯)	1	8.00 ~ 11.41	188 [*] , 190, 152
2	Dichlorobiphenyl(二氯联苯)	3	11.41 ~ 19.46	152, 222 [*] , 224
	Trichlorobiphenyl(三氯联苯)	8		256 [*] , 258, 186
3	Tetrachlorobiphenyl(四氯联苯)	11	19.46 ~ 27.12	290, 292 [*] , 220
	Pentachlorobiphenyl(五氯联苯)	5		326, 328, 254 [*]
4	Pentachlorobiphenyl(五氯联苯)	1	27.12 ~ 35.90	326, 328, 254 [*]
	Hexachlorobiphenyl(六氯联苯)	4		360 [*] , 362, 290
5	Heptachlorobiphenyl(七氯联苯)	3	35.9 ~ 51.01	394 [*] , 396, 324
6	Decachlorobiphenyl(十氯联苯)	1	53.09	428, 498, 500 [*]

* quantitative ion

2.2 样品净化

由于被多氯联苯污染的土壤和沉积物中大多含有变压器油^[16]等特殊的杂质成分，所以有效的净化技术是进行准确定性定量的前提。目前多采用浓硫酸磺化法进行净化^[17-18]，但该方法试剂用量大，操作繁琐。本文比较了磺化法及其他 2 种固相萃取柱对样品的净化效果，以及化合物的添加回收率情况(见表 2)。结果表明，采用磺化法净化时多氯联苯总量的回收率最低，石墨化碳黑与弗罗里硅土复合净化柱的回收率虽能满足要求，但洗脱溶剂用量大。Bond ElutPCB 固相萃取小柱是以强阳离子交换和硅胶作为填料的多相固相萃取小柱，能够有效去除样品中的碱性、非极性化合物及油脂等杂质，且正己烷作为淋洗溶剂洗脱的杂质较少，该柱对目标化合物的回收率最高，仅用 10 mL 正己烷即能淋洗所有的目标化合物，净化样品用时短。因此，本方法选用 Bond ElutPCB 小柱对样品进行净化。

表 2 不同净化方法对目标化合物回收率的比较

Table 2 Comparison of extraction recoveries of target compounds by different cleanup procedures

Compound	Added ρ/(μg · L ⁻¹)	Recovery R/%		
		Sulphonation	Graphitized carbon black + Florisil SPE	Bond ElutPCB SPE
2-Chlorobiphenyl	3.96	72	69	97
Dichlorobiphenyl	39.42	71	71	106
Trichlorobiphenyl	108.22	74	82	110
Tetrachlorobiphenyl	128.00	81	98	124
Pentachlorobiphenyl	47.70	71	85	100
Hexachlorobiphenyl	46.96	81	86	116
Decachlorobiphenyl	100.00	93	72	88
Total PCBs	400.00	70	86	113

2.3 标准曲线

将 “1.2”配制的 4 种 Aroclor 工业标准品的标准储备液，根据需要配制成系列质量浓度的工作液。按照优化的实验条件进行 GC - SM MS 分析，外标法定量，多氯联苯化合物的线性范围、标准方程及相关系数见表 3。

表 3 多氯联苯化合物的线性范围、标准曲线、相关系数、回收率及方法检出限
Table 3 Linear ranges, standard equations, correlation coefficients, spiked recoveries and method detection limits(MDLs) of target compounds

Compound	Linear range $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Standard equation *	Correlation coefficient r	Added $w/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$	Average recovery $R/\%(n=6)$	RSD $s_r/\%$	MDL $w/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$
2-Chlorobiphenyl	0.79 ~ 31.64	$Y=2\ 646.69X-965.08$	0.998	0.12, 0.79	84, 87	5.0, 6.5	0.02
Dichlorobiphenyl	7.88 ~ 315.4	$Y=2\ 752.20X-7\ 744.06$	0.997	1.18, 7.89	93, 93	6.5, 6.5	0.24
Trichlorobiphenyl	21.64 ~ 865.77	$Y=2\ 986.21X-41\ 990.55$	0.997	3.25, 21.64	99, 98	8.4, 6.2	0.91
Tetrachlorobiphenyl	25.6 ~ 1 023.96	$Y=3\ 114.46X-57\ 889.57$	0.997	3.84, 25.60	103, 100	8.1, 5.3	1.08
Pentachlorobiphenyl	9.54 ~ 381.63	$Y=2\ 332.27X-10\ 179.01$	0.998	1.43, 9.54	106, 104	6.2, 7.4	0.32
Hexachlorobiphenyl	9.39 ~ 375.69	$Y=1\ 383.63X-5\ 614.94$	0.997	1.41, 9.39	104, 103	7.7, 6.4	0.38
Heptachlorobiphenyl	4.14 ~ 165.71	$Y=749.75X-937.05$	0.997	0.62, 4.14	102, 101	4.6, 4.2	0.10
Total PCBs	80 ~ 3 200	$Y=2\ 581.37X-125\ 327.5$	0.997	12.00, 80.00	103, 100	5.4, 5.9	2.25
Recovery indicators				10.00, 10.00	92, 88	3.5, 3.5	

* X: mass concentration($\mu\text{g/L}$), Y: peak area

2.4 方法确证

向 10 g 空白样品中依次添加 12、80 ng/g 的混合标准溶液，以及相应的回收率指示物 (PCB209)，按照优化的前处理方法进行提取、净化，GC - SM MS 进行检测，外标法定量，考察方法的精密度及重复性。根据最低添加水平的数据，采用美国环保局 (EPA) 推荐的 $\text{MDL}=St$ 公式计算方法的检出限^[19]。各化合物的添加回收率及方法检出限见表 3。一氯联苯到七氯联苯的方法检出限为 0.02 ~ 1.08 ng/g，多氯联苯总量的方法检出限为 2.25 ng/g，结果表明该方法满足多氯联苯快速筛查的分析要求。

2.5 实际样品的测定

应用建立的多氯联苯总量分析方法，对河口沉积物、某地变压器油污染区土壤样品进行检测，结果见表 4。该土壤样品中多氯联苯的污染以三、四、五氯代联苯的含量居多。回收率指示物十氯联苯的回收率为 78% ~ 103%，结果表明该方法适用于土壤和沉积物样品的检测。

表 4 样品检测结果
Table 4 Analytical result of sediment and soil sample $w/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$

Compound	Sediment				Soil			
	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
2-Chlorobiphenyl	- *	-	-	-	-	-	-	-
Dichlorobiphenyl	1.78	-	-	-	182.69	891.67	37.12	25.37
Trichlorobiphenyl	236.28	285.59	283.69	70.43	2 868.11	6 660.87	108.81	69.55
Tetrachlorobiphenyl	208.56	259.79	264.14	48.22	25 328.38	16 054.49	352.61	240.98
Pentachlorobiphenyl	2.99	6.80	5.92	0.23	2 803.48	1 336.19	30.07	17.43
Hexachlorobiphenyl	-	0.13	0.17	0.09	536.21	209.75	8.40	2.97
Heptachlorobiphenyl	-	-	-	-	85.57	-	-	-
Total PCBs	500.20	616.26	618.19	132.88	34 785.60	27 528.05	580.08	386.20

* no detected

3 结 论

本文建立了土壤和沉积物样品中多氯联苯总量的气相色谱 - 质谱分析方法。样品经 ASE 提取后采用 Bond Elut PCB SPE 小柱进行净化。结果表明，10 mL 正己烷即能将目标化合物完全洗脱，大大提高了分析效率，减少了对环境的污染。方法的平均回收率为 84% ~ 106%，RSD 为 4.2% ~ 8.4%，多氯联

苯总量的方法检出限 (MDL) 为 2.25 ng/g。该方法能够快速筛查出样品中多氯联苯总量的含量水平, 满足日常分析的要求。

参考文献:

- [1] 杨佳佳, 吴淑琪, 佟玲. 多氯联苯的环境特征及分析测试进展 [J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 444 - 451.
- [2] 葛冬梅. 多氯联苯环境污染研究综述 [J]. 甘肃科技, 2007, 23(9): 129 - 133.
- [3] 邢颖, 吕永龙, 史雅娟, 等. 我国二恶英和多氯联苯的研究现状及对策分析 [J]. 环境保护科学, 2006, 32(5): 33 - 35.
- [4] 俞是聃. 快速溶剂萃取 - 气相色谱 - 质谱联用法测定土壤中多氯联苯 Aroclor 系列 [J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(3): 288 - 295.
- [5] 汪雨, 支辛辛, 张玲金. 利用碳纳米管固相萃取气相色谱法对水中有有机氯农药和多氯联苯的测定 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(5): 493 - 496.
- [6] 谭建华, 李慧勇, 郑艳明, 等. 食品纸包装材料中指示性多氯联苯的固相萃取 / 气相色谱 - 质谱联用法测定 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(3): 330 - 332.
- [7] 黄业茹, 施钧慧, 唐莉. GC/MS 分析环境样品中的多氯联苯 (PCBs) [J]. 分析测试技术与仪器, 2000, 6(4): 216 - 224.
- [8] LI Guanhua, ZHANG Lijun, ZHANG Zhanen. Determination of polychlorinated biphenyls in water using dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography - mass spectrometry [J]. J Chromatogr. A, 2008, 1204(1): 119 - 122.
- [9] MEHMET E A, AL I T, SENAR O. Determination of selected polychlorinated biphenyls in soil by miniaturised ultrasonic solvent extraction and gas chromatography - mass-selective detection [J]. Anal Chim Acta, 2006, 577(2): 232 - 237.
- [10] GÓMEZ - ARIZA J L, BUJALANCE M, GRÁLDEZ I, et al. Determination of polychlorinated biphenyls in biota samples using simultaneous pressurized liquid extraction and purification [J]. J Chromatogr. A, 2002, 946(1/2): 209 - 219.
- [11] 许华, 易荣, 陈大舟. 鱼油中多氯联苯的气相色谱 - 质谱 (GC/MS) 分析 [J]. 质谱学报, 2003, 24(1): 261 - 265.
- [12] 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.
- [13] U. S. Environmental Protection Agency. Method 8082A. Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography [S]. America, 2000.
- [14] PETR S, JANA P, JANA H, et al. Pressurized liquid extraction in determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish samples [J]. Anal Chim Acta, 2004, 520(1/2): 193 - 200.
- [15] KOCHIS, ANDREAS S, COURTNEY D S, et al. Development of a accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis [J]. Chemosphere, 2004, 57(5): 373 - 381.
- [16] 周海燕, 高玉光, 冯威, 等. 变压器 / 电力电容器油中多氯联苯的环境危害及其防治 [J]. 吉林电力, 2007, 35(4): 54 - 56.
- [17] 樊祥科, 魏爱泓, 花卫华. 超声萃取 - 佛罗里土净化 - 气相色谱法测定沉积物中的多氯联苯 [J]. 海洋环境科学, 2008, 27(z1): 95 - 97.
- [18] 史双昕, 邵丁丁, 黄业茹. ASE 萃取土壤中多氯联苯的萃取条件探讨 [J]. 福建分析测试, 2008, 17(1): 31 - 35.
- [19] U. S. Environmental Protection Agency. Method 508. Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector [S]. America, 1995.