

# 土壤和沉积物中多氯联苯单体测定的净化方法研究

李娟, 丁曦宁

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘要:** 对浓硫酸净化、铜粉脱硫、氟罗里硅土柱、硅胶柱、石墨碳柱等净化方法在土壤和沉积物多氯联苯单体测定中的应用进行了研究。浓硫酸对多氯联苯单体的净化回收率达92.4%~109%; 氟罗里硅土柱用正己烷/丙酮混合溶液淋洗, 净化洗脱液体积为8 mL~10 mL时, 回收率达85.7%~108%; 硅胶柱用正己烷淋洗, 净化洗脱液体积为8 mL~10 mL时, 回收率达81.2%~107%; 石墨碳柱用甲苯淋洗, 净化洗脱液体积为12 mL时, 回收率达93.5%~112%。将优化后的净化方法应用于实际样品测定, 精密度与加标回收率均良好。

**关键词:** 多氯联苯; 净化; 气相色谱/质谱联用法; 土壤; 沉积物

中图分类号: O652.6

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2011)06-0057-04

## Cleanup Methods of Polychlorinated Biphenyl in Soil and Sediment

LI Juan, DING Xi-ning

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

**Abstract:** Methods such as concentrated sulfuric acid cleanup, copper powder desulfurization, Florisil cartridge, silica gel column and graphite carbon column were used to purificate extract solution for determination of PCBs in soil and sediment. The recoveries of different pretreatment methods were as follows: 92.4%~109% by cleanup of concentrated sulfuric acid, 85.7%~108% by purification of Florida soil column with hexane/acetone mixed solution (elution liquid 8 mL~10 mL), 81.2%~107% by purification of silica gel column with hexane (elution liquid 8 mL~10 mL), 93.5%~112% purification of graphite carbon column with toluene (elution liquid 12 mL). Test results of samples with optimized pretreatment methods obtained desirable precision and recovery.

**Key words:** PCBs; Cleanup; GC/MS; Soils; Sediment

多氯联苯为持久性有机污染物, 进入水环境后最终贮存场所主要是河流沿岸水体的底泥, 进入空气则通过沉降或随雨水降至地面后主要被吸附在土壤表层。因此, 研究土壤和沉积物中多氯联苯的检测方法, 对了解和掌握环境中多氯联苯的污染状况至关重要。

对土壤和沉积物中多氯联苯单体的测定, 采用索氏提取、超声波萃取、微波萃取等方法均能获得较高的提取效率。土壤和沉积物样品背景干扰较大, 必须选用合适的净化方法, 去除可能对色谱柱及检测器产生污染、对定性与定量结果产生影响的干扰物质, 以保证分析仪器系统保持清洁状态, 获得更高的检测灵敏度, 确保检测结果的准确性。

今针对土壤和沉积物中7种指示性多氯联苯单体(PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180)和12种共平面多氯联苯单体(PCB81、PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB105、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB169、PCB189), 根据样品基体干扰情况, 研究了浓硫酸净化、铜粉脱硫、氟罗里硅土柱、硅胶柱、石墨碳柱等净化方法<sup>[1-7]</sup>对干扰物的去除情况, 优化了净化条件, 应用于土壤和沉积物样品测定, 精

收稿日期: 2011-04-19; 修订日期: 2011-08-18

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”重大科技专项基金资助项目(2009ZX07527-003)

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。

密度与加标回收率均良好。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

FS-450型探头式超声波萃取仪; ZYMARK 氮吹浓缩仪; Agilent 6890/5975c 型气相色谱/质谱联用仪。

10.0 mg/L 多氯联苯标准储备液, 美国 AC-CUSTANDARD 公司; 正己烷(农残级); 甲苯(农残级); 丙酮(农残级); 无水硫酸钠(优级纯); 20 g/L 硫酸钠溶液; Florisol 净化柱(DIMMA, 1 g, 6 mL); 硅胶净化柱(DIMMA, 1 g, 6 mL); 石墨碳净化柱(DIMMA, 1 g, 6 mL); 浓硫酸(优级纯); 10% 稀硝酸溶液; 铜粉(SLUAK, 细粒)。

### 1.2 净化方法

#### 1.2.1 浓硫酸净化法

当样品干扰严重、提取液颜色较深时, 可用浓硫酸净化处理。将提取液置于分液漏斗中, 加入约占其体积 1/10 的浓硫酸, 振摇 1 min, 静置分层, 弃去硫酸层。重复上述步骤数次, 至提取液和浓硫酸界面清晰并均呈无色透明。在净化后的提取液中加入相当于其一半体积的硫酸钠溶液, 振摇数十次, 静置分层后弃去水相。

#### 1.2.2 铜粉脱硫法

用稀硝酸活化铜粉, 蒸馏水冲洗去除所有的痕量酸, 再用丙酮冲洗并在氮气流下干燥铜粉, 使其具有光亮的表面。将样品提取液浓缩至 1.5 mL ~ 2.0 mL, 浓缩时如出现硫结晶, 可用离心法去除析出的硫晶体。在提取浓缩液中加入约 2 g 活化后的铜粉, 振荡混合至少净化 1 min 后, 将溶液吸出, 与铜分离。

#### 1.2.3 氟罗里硅土柱净化法

用约 8 mL 正己烷洗涤活化氟罗里硅土柱。将样品提取液浓缩至 1.5 mL ~ 2.0 mL, 转移到净化小柱上并停留 1 min, 打开阀门使溶液流出小柱并弃去。用正己烷/丙酮混合溶液(体积比为 9:1)淋洗小柱, 并用小型浓缩管接收洗脱液至 10 mL。

#### 1.2.4 硅胶柱净化法

用约 8 mL 正己烷洗涤活化硅胶柱。将样品提取液浓缩至 1.5 mL ~ 2.0 mL, 转移到净化小柱上并停留 1 min, 打开阀门使溶液流出小柱并弃去。用正己烷淋洗小柱, 并用小型浓缩管接收洗脱液至 10 mL。

#### 1.2.5 石墨碳柱净化法

用约 8 mL 正己烷洗涤活化石墨碳柱。将样品提取液浓缩至 1.5 mL ~ 2.0 mL, 转移到净化小柱上并停留 1 min, 打开阀门使溶液流出小柱并弃去。用甲苯淋洗小柱, 并用小型浓缩管接收洗脱液至 12 mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓硫酸净化

浓硫酸净化法属于氧化净化, 利用强氧化剂将样品提取液中的干扰性有机物氧化, 降解成极性强的化合物进入水相, 从而达到净化效果。多氯联苯属于持久性有机物, 在浓硫酸净化过程中能保持化学性质稳定, 净化回收率达 92.4% ~ 109%。

### 2.2 脱硫铜粉的活化

沉积物样品中常含有大量以多原子聚合状态存在的元素硫, 在萃取和净化过程中常因为与多氯联苯行为相似而对分析产生强烈的干扰。采用铜粉脱硫, 应进行有效的活化, 以保证脱硫效率, 活化后的铜粉应具有鲜亮的色泽。有效活性铜粉净化海底沉积物样品的色谱峰见图 1, 同样条件活化的铜粉与空气接触 5 min ~ 10 min 后净化该样品的色谱峰见图 2。由图可见, 活化后的铜粉与空气接触, 会很快降低铜粉活性, 因而铜粉活化后应尽量避免与空气接触。

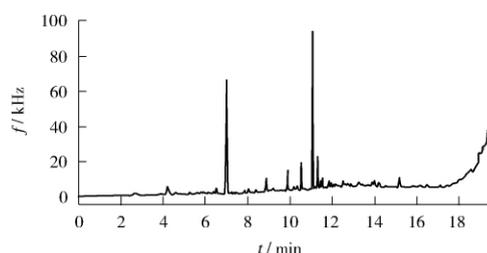


图1 有效活性铜粉净化海底沉积物样品的色谱峰  
Fig. 1 Chromatography of sea sediment purified by active copper powder

### 2.3 净化小柱条件选择

#### 2.3.1 氟罗里硅土柱

氟罗里硅土是多孔硅酸镁颗粒, 极性强于硅胶。氟罗里硅土柱净化是分析杀虫剂及多氯联苯时最常用的净化手段, 可以有效去除干扰杀虫剂及多氯联苯化合物的极性有机化合物。氟罗里硅土柱净化柱溶剂淋洗的洗脱回收率见表 1。由表 1

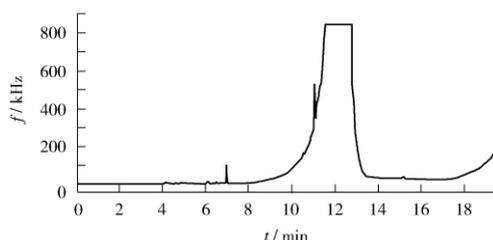


图2 铜粉与空气接触失活后净化样品的色谱峰  
Fig. 2 Chromatography of sample purified by deactive copper powder exposed to air

体积为 8 mL ~ 10 mL 时,回收率达 85.7% ~ 108%。

### 2.3.2 硅胶柱

硅胶净化柱是由硅酸钠与硫酸反应,经一定工艺制成的多孔粒状聚合物的极性固定相。硅胶对有机物的吸附能力随其极性增加而加强,净化杀虫剂及多氯联苯通常使用含 3.3% 水分的硅胶。硅胶净化柱溶剂淋洗的洗脱回收率见表 1。由表 1 可见,多氯联苯单体在硅胶柱上净化洗脱液体积为 8 mL ~ 10 mL 时,回收率达 81.2% ~ 107%。

可见,多氯联苯单体在氟罗里硅土柱上净化洗脱液

表 1 氟罗里硅土净化柱和硅胶净化柱溶剂淋洗的洗脱回收率  
Table 1 Recoveries of Florisil cartridge and silica gel column by elution liquids

化合物	氟罗里硅土柱不同体积段回收率					硅胶柱不同体积段回收率				
	0 mL ~ 2 mL	2 mL ~ 4 mL	4 mL ~ 6 mL	6 mL ~ 8 mL	8 mL ~ 10 mL	0 mL ~ 2 mL	2 mL ~ 4 mL	4 mL ~ 6 mL	6 mL ~ 8 mL	8 mL ~ 10 mL
PCB28	61.3	28.4	2.54	1.22	0.59	10.4	91.7	3.32	1.22	0.46
PCB52	65.3	23.9	2.90	1.21	0.69	11.4	83.8	2.60	1.21	0.50
PCB101	77.1	20.3	2.67	1.30	0.67	26.8	72.4	1.78	1.30	0.37
PCB81	65.8	35.5	3.45	1.46	0.89	7.00	91.4	1.34	1.46	0.42
PCB77	48.3	39.4	2.95	1.15	0.49	0.50	88.0	1.07	1.15	0.34
PCB123	71.4	22.3	2.49	1.22	0.50	20.8	70.7	1.18	1.22	0.35
PCB118	66.3	22.0	2.47	1.06	0.66	19.2	72.8	1.51	1.06	0.33
PCB114	66.1	21.7	2.47	1.13	0.58	20.8	70.8	1.26	1.13	0.35
PCB153	80.9	16.2	2.61	1.58	0.57	44.3	47.5	1.37	1.58	0.35
PCB105	57.1	34.7	3.04	1.28	0.68	1.80	93.3	4.14	1.28	0.30
PCB138	74.2	28.7	2.98	1.16	0.68	12.7	82.3	1.18	1.16	0.43
PCB126	63.3	39.5	3.30	1.27	0.59	4.20	91.6	0.59	1.27	0.39
PCB167	75.1	19.8	2.38	1.36	0.60	33.0	50.9	0.88	1.36	0.31
PCB156	68.2	24.7	2.34	1.06	0.56	16.0	66.8	0.67	1.06	0.34
PCB157	59.1	23.2	2.12	0.91	0.39	5.40	72.5	0.13	2.91	0.26
PCB180	74.0	14.2	2.32	1.17	0.47	37.6	43.3	1.69	1.17	0.20
PCB169	49.8	40.4	3.56	1.64	0.62	11.4	76.0	3.27	1.64	0.27
PCB189	84.7	18.8	2.53	1.54	0.19	35.3	50.5	1.06	1.54	0.30

### 2.3.3 石墨碳柱

非多孔石墨化碳黑净化柱对平面结构分子具有很强的吸附性,对色素类干扰物质有较好的净化效果。石墨碳净化柱不同溶剂淋洗的洗脱回收率见表 2。由表 2 可见,用正己烷/丙酮混合溶液(体积比为 9:1)淋洗,洗脱液体积为 12 mL 时,部分多

氯联苯单体达到 67.7% ~ 90.9% 的回收率,但有 4 种多氯联苯单体 (PCB81、PCB77、PCB126 和 PCB169) 无法洗脱,回收率为 0;改用甲苯淋洗,洗脱液体积为 12 mL 时,多氯联苯单体基本完全回收,回收率达 93.5% ~ 112%。

表2 石墨碳净化柱不同溶剂淋洗的洗脱回收率 %  
Table 2 Recoveries of graphite carbon column eluted by different solution %

化合物	正己烷/丙酮混合溶液不同体积段回收率						甲苯不同体积段回收率			
	0 mL~2 mL	2 mL~4 mL	4 mL~6 mL	6 mL~8 mL	8 mL~10 mL	10 mL~12 mL	0 mL~2 mL	2 mL~5 mL	5 mL~10 mL	10 mL~12 mL
PCB28	0.20	62.6	16.4	3.18	1.89	0.94	0	86.7	15.8	0.51
PCB52	84.8	4.60	0.48	1.05	0	0	34.9	37.1	20.6	0.93
PCB101	84.4	5.10	0.39	0	0	0	45.3	28.5	24.2	0.92
PCB81	0	0	0	0	0	0	41.7	33.6	21.7	0.99
PCB77	0	0	0	0	0	0	1.50	92.1	9.10	1.11
PCB123	0	7.50	38.9	16.1	7.89	2.95	2.60	96.3	12.6	0.87
PCB118	0	9.40	38.5	13.5	7.15	3.30	32.4	46.5	21.9	0.93
PCB114	0	27.7	42.9	6.82	1.80	1.05	31.7	49.0	21.0	0.81
PCB153	82.0	4.40	0.30	0	0	0	24.0	63.5	13.7	0.86
PCB105	0	3.90	26.7	16.2	10.1	3.67	44.8	24.0	34.5	1.20
PCB138	76.1	6.90	0.49	0	0	0	42.5	33.2	31.5	0.97
PCB126	0	0	0	0	0	0	47.9	48.6	34.1	0.88
PCB167	0	1.50	23.8	22.9	12.8	6.62	36.2	45.6	39.7	0.97
PCB156	0	4.70	37.9	19.2	8.70	2.40	25.7	60.9	8.60	1.03
PCB157	0	0	10.4	16.2	16.3	7.98	36.4	46.6	16.5	0.81
PCB180	64.1	10.6	0.55	0	0	0	0	73.7	30.0	2.21
PCB169	0	0	0	0	0	0	0	70.6	33.7	0.89
PCB189	0	0	19.0	19.8	14.9	6.16	27.0	60.0	13.7	1.25

#### 2.4 实际样品精密度与加标回收试验

对实际砂质土壤和长江沉积物样品做精密度与加标回收试验,结果见表3。

表3 实际样品精密度与加标回收试验结果

Table 3 Test results of samples of precision and spiked recovery

化合物	砂质土壤 <sup>①</sup>			长江沉积物 <sup>②</sup>		
	样品测定值	回收率	RSD	样品测定值	回收率	RSD
	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	%	%	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	%	%
PCB28	—	67.9	7.0	—	61.2	4.9
PCB52	—	85.6	6.4	2.5	76.3	11.2
PCB101	—	81.1	6.7	—	73.7	6.7
PCB81	—	87.1	6.7	—	98.8	5.8
PCB77	—	82.2	8.3	—	81.9	5.1
PCB123	—	88.7	6.9	—	81.8	6.5
PCB118	—	79.2	8.9	—	83.2	8.7
PCB114	—	87.1	6.9	1.0	80.0	9.6
PCB153	—	84.0	5.8	—	81.6	5.4
PCB105	—	85.5	8.4	—	79.5	7.9
PCB138	—	83.0	6.2	—	75.8	8.4
PCB126	—	72.5	6.9	—	88.0	5.6
PCB167	—	80.8	8.4	—	74.0	4.0
PCB156	—	84.7	6.6	—	81.7	10.3
PCB157	—	87.6	4.6	—	87.4	7.4
PCB180	—	67.0	6.9	—	80.1	11.3
PCB169	—	83.7	8.1	—	77.9	7.7
PCB189	—	74.0	7.8	—	72.0	9.5

①加标 20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 氟罗里硅土柱净化; ②加标 20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 铜粉脱硫, 硅胶柱净化。

#### 3 结语

当土壤和沉积物样品提取液颜色很深、干扰严重时,往往先选用浓硫酸净化法;当沉积物样品明显存在硫干扰时,可采用铜粉脱硫;当提取液色素干扰较大时,应使用石墨碳净化柱脱色;如果样品仅存在一般背景干扰,则选择常用的氟罗里硅土柱或硅胶柱净化。

对几种净化方法在多氯联苯分析中的应用条件进行了探讨和优化。浓硫酸对多氯联苯单体的净化回收率达 92.4% ~ 109%; 氟罗里硅土柱用正己烷/丙酮混合溶液(体积比为 9:1)淋洗,净化洗脱液体积为 8 mL ~ 10 mL 时,回收率达 85.7% ~ 108%; 硅胶柱用正己烷淋洗,净化洗脱液体积为 8 mL ~ 10 mL 时,回收率达 81.2% ~ 107%; 石墨碳柱用甲苯淋洗,净化洗脱液体积为 12 mL 时,回收率达 93.5% ~ 112%。由此可见,采用上述优化后的净化方法,在土壤和沉积物样品的多氯联苯单体分析中,可以获得良好的净化效果和满意的回收率。

(下转第 64 页)

表2 4种形态砷的保留时间与校准曲线  
Table 2 Retention time and calibration curve  
of 4 kinds of arsenide

组分	保留时间 $t/\text{min}$	校准曲线回归方程	相关系数 $r$
As(Ⅲ)	2.564	$y = 2.44 \times 10^4 x + 8.70 \times 10^4$	0.999 2
DMA	3.150	$y = 2.27 \times 10^4 x + 1.26 \times 10^4$	0.999 9
MMA	3.964	$y = 2.26 \times 10^4 x + 1.79 \times 10^4$	0.999 8
As(Ⅴ)	6.480	$y = 1.47 \times 10^4 x + 801$	0.999 9

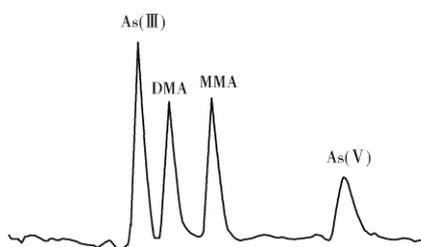


图2 4种形态砷的分离色谱峰

Fig. 2 Chromatography of 4 kinds of arsenide

### 2.3 最低检出限的确定

在上述条件下,将 $3.00 \mu\text{g/L}$  4种形态砷混合标准溶液连续进样7次,标准偏差( $s$ )分别为As(Ⅲ)  $0.02 \mu\text{g/L}$ 、DMA  $0.04 \mu\text{g/L}$ 、MMA  $0.03 \mu\text{g/L}$ 、As(Ⅴ)  $0.05 \mu\text{g/L}$ 。按照公式 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times s$ 计算方法检出限,式中, $n$ 为重复样品数; $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度99%、自由度( $n-1$ )时的 $t$ 值,当 $n=7$ 时, $t$ 值取3.143。计算得到4种形态砷的检出限分别为As(Ⅲ)  $0.06 \mu\text{g/L}$ 、DMA  $0.12 \mu\text{g/L}$ 、MMA  $0.09 \mu\text{g/L}$ 、As(Ⅴ)  $0.15 \mu\text{g/L}$ 。

### 2.4 空白测试与空白加标试验

采用超纯水进行空白测试,结果表明超纯水中无目标化合物检出。

在超纯水中添加适量混合标准中间液,得4种形态砷质量浓度均为 $3.00 \mu\text{g/L}$ 的样品溶液,在上

述条件下测试,空白加标回收率范围为91.3%~105%,表明准确度良好。

### 3 结语

采用高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术测定水中As(Ⅲ)、DMA、MMA和As(Ⅴ),4种形态砷在7min内实现了良好的基线分离,方法操作简便,灵敏度高,检出限低,稳定性好,精密度与准确度均能满足水质监测要求。

#### [参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 刘桂华, 汪丽. HPLC-ICP-MS在紫菜中砷形态分析的应用[J]. 分析测试学报, 2002, 21(4): 88.
- [3] 张华, 王英锋, 施燕支, 等. 高效液相色谱及联用技术在砷形态分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 386-390.
- [4] 倪张林, 屈明华, 丁明. 原子荧光光谱法测定海藻肥中的总砷与无机砷[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 573-576.
- [5] 朱敬萍, 郭远明, 顾蓓乔, 等. 藻类中砷的形态分析研究[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2009, 28(4): 432-434.
- [6] 潘仁凯, 江映. 原子荧光光谱法测定土壤中的As(Ⅲ)和As(Ⅴ)[J]. 内蒙古石油化工, 2010(1): 14-15.
- [7] 郝春莉, 王庚, 余晶晶, 等. 15种中药材中砷的形态分析[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 918-921.
- [8] 郝春莉, 曹焯, 荆森, 等. 鱿鱼丝中砷的形态分析[J]. 分析科学学报, 2007, 23(6): 621-626.
- [9] 徐晶晶, 刘淑娟, 罗明标, 等. 环境样品中砷的形态分析[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 8-11.
- [10] 中华人民共和国水利部. SL 327.1-2005 水质 砷的测定 原子荧光光度法[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2005.
- [11] 国家环境保护总局. HJ/T 91-2002 地表水和污水监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 27-33.

(上接第60页)

#### [参考文献]

- [1] EPA 3600C, 净化法[S].
- [2] EPA 3620, 氟罗里柱净化[S].
- [3] EPA 3630, 硅胶柱净化[S].
- [4] EPA 3665, 硫酸和高锰酸净化[S].
- [5] 解天民. 环境分析化学实验室技术与运营管理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [6] 曲健, 郑兴宝. 有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(5): 59-61.
- [7] 孟凡生, 王业耀, 陈晶. 我国水环境有机物分析前处理技术[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 15-18.