

10.13358/j.issn.1008-813x.2018.03.21

萃取-气质联用测定土壤中多氯联苯

李永青

(山西省环境监测中心站, 山西 太原 030027)

摘要: 建立快速溶剂萃取-气相色谱质谱法同时测定土壤中 18 种多氯联苯单体的方法, 比较快速溶剂萃取和微波萃取两种前处理方法操作流程、精密度及回收率。结果表明, 18 种多氯联苯单体在给定范围内线性关系良好, 相对响应因子 (RF) 的相对标准偏差 (RSD) 均小于 15%, 方法检出限范围为 0.3~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 不同浓度级别回收率范围为 80.5%~125%, 相对标准偏差范围为 1.5%~10.1%; 快速溶剂萃取较微波萃取有更好的重复性和回收率, 微波萃取更适用于大批量样品的快速测定。

关键词: 气相色谱-质谱法; 土壤; 多氯联苯; 快速溶剂萃取; 微波萃取

中图分类号: X833

文献标识码: A

文章编号: 1008-813X(2018)03-0081-04

Determination of PCBS in Soil by Accelerate Solvent Extraction and Microwave Extraction and Comparison

Li Yongqing

(Shanxi Provincial Environmental Monitoring Center Station, Taiyuan Shanxi 030027, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of polychlorinated biphenyls (PCBS) in soil was established by GC-MS with accelerate solvent extraction, while comparing operating procedures, precision and recovery of accelerate solvent extraction and microwave extraction. The results showed good linearity with RSD of RF<15%, the detection limits were 0.3~0.5 g/kg, the recoveries were 80.5%~125%, the relative standard deviations were 1.5%~10.1%. The method of accelerate solvent extraction has better precision and recovery rate than microwave extraction. Microwave extraction is more suitable for rapid determination of mass samples.

Key words: GC-MS, soil, polychlorinated biphenyls, accelerate solvent extraction, microwave extraction

多氯联苯 (PCBs) 是由一个或多个氯原子取代联苯苯环上氢原子后形成的氯代芳烃类化合物, 共有 209 种异构体, 具有半挥发性、难降解性、生物毒性、生物蓄积性和远距离迁移等特点, 是环境持久性有机污染物之一^[1-4]。多氯联苯已广泛用作润滑剂、热交换剂、电容器和变压器内绝缘介质等。目前多氯联苯的环境污染主要来

自含多氯联苯产品的泄露和环境介质的二次挥发^[1,5]。随着环保工作不断深入, PCBs 监控工作大量开展^[5], PCBs 分析方法研究尤为重要。目前, 土壤中多氯联苯主要测定方法有高分辨气相色谱/高分辨质谱^[1]、气相色谱法^[6-9]、气相色谱-质谱法^[3,10]、三重四极杆质谱技术^[11]等, 前处理多采用快速溶剂萃取、微波萃取、超声萃取等^[9]。

收稿日期: 2018-04-16

作者简介: 李永青(1982-), 女, 山西文水人, 毕业于山西大学环境科学专业, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测分析工作。

本研究主要针对土壤中 18 种多氯联苯单体, 通过实验对比微波萃取及快速溶剂萃取两种前处理方法, 确定最佳适用范围, 以达到快速、准确测定的目的。

1 实验方法

1.1 仪器及试剂

Agilent 7890A/5975C 气相色谱质谱联用仪; CEM MARS 微波消解仪; ASE 350 型快速溶剂萃取仪; Turbo Vap II 型氮吹浓缩仪; 冷冻干燥器。

多氯联苯混合标准溶液, 100 mg/L, 包括 18 种多氯联苯单体 (PCB28、PCB52、PCB101、PCB81、PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB153、PCB105、PCB138、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB180、PCB169、PCB189); 内标物: 邻硝基溴苯, 5 mg/mL; 替代物: 十氯联苯, 10 mg/L; 纯水, 无干扰测定杂质; 正己烷, 农残级; 丙酮, 农残级; 无水硫酸钠, 优级纯; 石英砂, 450 °C 烘烤 4 h; 硅藻土, 450 °C 烘烤 4 h。

1.2 仪器条件

气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 升温程序为 50 °C 保持 2 min, 以 15 °C/min 到 190 °C, 保持 2 min, 以 3 °C/min 到 260 °C, 以 15 °C/min 到 300 °C, 保持 5 min; 载气, 氦气 (≥99.999%); 流量, 1.0 mL/min; 进样口温度, 300 °C; 进样体积 1 μL; 不分流进样。

质谱条件: 离子源, EI 源; 离子源温度, 230 °C; 四级杆温度, 150 °C; 传输线温度, 280 °C; 扫描范围, 45~510 amu。

1.3 样品萃取

1.3.1 微波萃取

称取试样 10.0 g 于萃取罐中, 加入 30 mL 正己烷-丙酮 (体积比 1:1) 混合溶剂。萃取温度 110 °C, 萃取时间 10 min。收集萃取溶液。

1.3.2 快速溶剂萃取

称取 10.0 g 土壤样品于玻璃研钵中, 加入适量硅藻土充分碾压分散 (加标样品需加入多氯联苯和替代物标液)。将分散均匀土样转移至 34 mL 萃取池, 用硅藻土填满, 以正己烷-丙酮 (体积比 1:1) 混合溶剂萃取。萃取温度 100 °C, 萃取压力 1 500 psi, 静态萃取时间 5 min, 淋洗为 60% 萃取池体积, 氮气吹扫 60 s, 萃取循环 2 次, 收集萃取溶液。

1.3.3 过滤、浓缩

于玻璃漏斗上垫适量玻璃棉或玻璃纤维滤膜, 铺加适量无水硫酸钠, 将降至室温的萃取液经上述漏斗直接过滤到浓缩管中, 并用正己烷-丙酮混合溶剂充分洗涤萃取容器, 将洗涤液倒入漏斗, 重复 3 次。最后再用少许混合溶剂冲洗过滤残留物。

萃取液经无水硫酸钠脱水干燥后于 30 °C, 氮吹至 1.5~2.0 mL, 用少量正己烷洗涤浓缩管壁, 再氮吹至 1.5~2.0 mL, 上述步骤重复 3 次, 最后浓缩至约 1.0 mL, 加入内标, 定容后 GC-MS 分析。

1.3.4 净化

如样品干扰严重, 提取液颜色较深, 可采用硅胶柱或浓硫酸进行处理。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离效果

18 种多氯联苯选择离子扫描总离子流见图 1。在已知分析条件下各物质分离效果良好。

2.2 校准曲线、方法检出限、精密度及回收率

2.2.1 校准曲线

分别配制以正己烷为介质的多氯联苯、替代物和内标标准使用溶液, 质量浓度均为 10 mg/L。配制 10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 6 个标准系列, 每一系列中加入 20 μL 内标使用溶液, 采用选择离子扫描模式采集数据, 绘制校准曲线, 结果见表 1。由表 1 可知, 各目标物在线性范围内线性良好, 相关系数均大于 0.999 2, 相对响应因子相对标准偏差 (RSD) 小于 15%。

2.2.2 方法检出限

以石英砂为基质, 配制低质量浓度实验室空白加标样品, 采用快速溶剂仪萃取, 平行测定 7 次, 计算标准偏差 S , 检出限 $MDL=S \times t_{(n-1, 0.99)}$ ($t_{6, 0.99}=3.143$), 计算检出限 (MDL), 结果见表 1。由表 1 可知, 检出限范围为 0.3~0.5 μg/kg。

2.2.3 方法精密度及准确度

以石英砂为基质, 采用快速溶剂仪, 进行低、中、高 3 个浓度水平加标回收率及精密度实验, 结果见表 1。由表 1 可知, 18 种多氯联苯单体 RSD 为 1.5%~10.1%, 回收率为 80.5%~125%。

2.3 萃取方法比较

对两种萃取方法操作流程及实验结果进行比较, 微波萃取法具有前期准备简单、浓缩管清洗

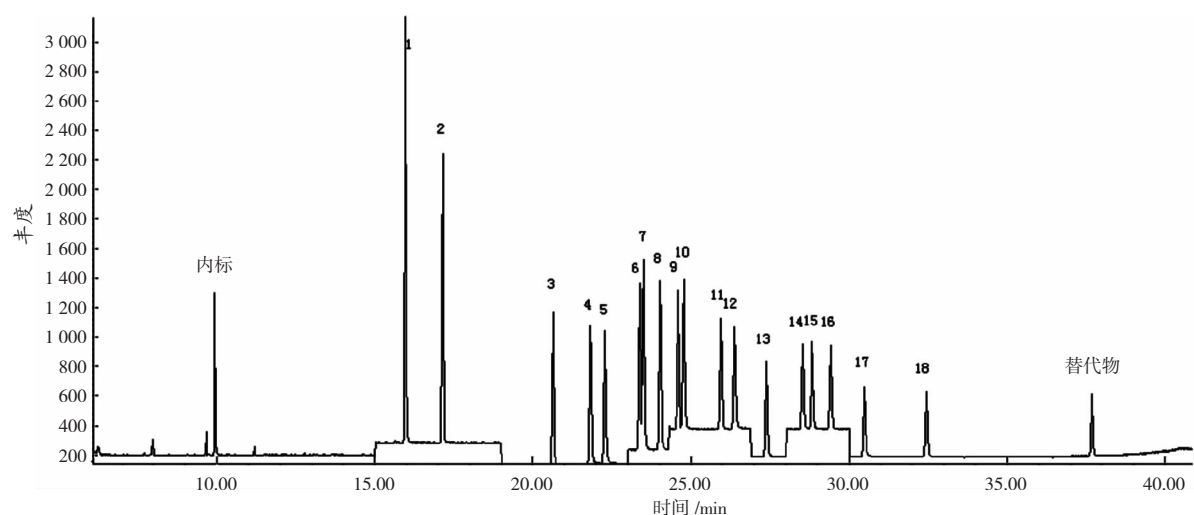


图1 多氯联苯选择离子扫描总离子流

表1 基础实验汇总

目标物名称	目标物简称	a	b	相关系数	RSD /%	MDL / ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
							2(n=6)		10(n=6)		40(n=6)	
							RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%
2,4,4'-三氯联苯	PCB28	-0.069 6	6.769 9	0.999 9	5.3	0.4	7.5	123	4.7	121	9.2	103
2,2',5,5'-四氯联苯	PCB52	-0.001 2	5.023 7	0.999 9	8.6	0.4	4.7	104	6.6	102	8.5	86.0
2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	0.040 3	3.098 9	0.999 8	6.5	0.5	7.7	115	7.4	105	6.1	97.0
3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	-0.093 7	3.680 6	0.999 9	10.8	0.3	2.8	121	2.3	122	3.1	120
3,3',4,4'-四氯联苯	PCB77	-0.107 2	3.699 0	0.999 9	13.2	0.5	3.8	125	1.5	123	2.1	116
2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB123	-0.050 0	3.097 9	0.999 9	12.7	0.5	3.9	105	8.2	118	5.8	114
2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB118	-0.169 9	4.020 6	0.999 7	14.2	0.4	2.8	96.9	7.6	117	3.8	119
2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB114	-0.085 6	3.508 2	0.999 7	10.4	0.5	4.8	100	8.0	106	10.1	114
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	-0.049 1	2.198 0	0.999 7	8.5	0.4	4.7	107	9.3	101	6.0	102
2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB105	-0.191 7	3.784 6	0.999 2	11.9	0.4	3.4	108	9.2	112	7.1	118
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138	0.021 6	2.045 6	0.999 9	12.0	0.3	2.5	93.1	6.2	94.5	6.8	93.5
3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB126	-0.135 0	2.820 1	0.999 5	12.0	0.5	4.2	111	5.2	118	2.2	125
2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB167	-0.040 8	2.427 8	0.999 6	12.1	0.3	2.5	100	8.0	100	6.7	102
2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB156	-0.025 9	2.240 5	0.999 8	6.1	0.3	4.9	96.3	9.1	95.3	5.8	105
2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB157	-0.068 6	2.312 8	0.999 4	5.4	0.4	7.4	99.4	8.0	103	6.7	110
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB180	0.001 1	1.344 5	0.999 9	14.2	0.3	2.1	91.1	10.0	90.0	7.5	89.6
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB169	-0.069 1	1.886 4	0.999 4	11.9	0.5	4.2	122	7.3	117	4.4	122
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB189	0.026 9	1.377 1	0.999 3	14.3	0.4	2.8	80.5	9.9	85.3	7.3	83.5

方便, 仪器操作简单、快速, 一次萃取样品数量多等优点。快速溶剂萃取土壤样品需要加入硅藻土进行碾压分散后装池, 需一次性膜, 成本较高, 可连续萃取但只能一个一个萃取, 耗时较长。配制多氯联苯质量浓度为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤样品, 按照 1.3 方法预处理后进样分析, 每种萃取方法平行测定 6 次, 比较精密度及回收率。两种萃取方法比较如表 2 所示。由表 2 可知, 回收率及精密度快速溶剂萃取优于微波萃取, 这与微波萃取后实际操作中萃取液转移过程损失及土壤中目标物残留有关, 但两种萃取方法精密度和准

确度均能满足测定要求。微波萃取更适合于大批量样品的快速测定。

2.4 土壤标准样品测定比较

表2 萃取方法比较

比较内容	微波萃取	快速溶剂萃取
萃取前准备工作	简单	较繁琐
一次性萃取样品个数	44	1
耗时	短	长
自动化程度	高	高
成本	低	较高
精密性(RSD)/%	11.5~33.0	2.3~10.0
回收率/%	50.3~72.3	85.3~123

分别采用微波萃取及快速溶剂萃取—气质联用对有证土壤标样(CRM962-50G)测定,平行测定两次求平均值,对测定结果进行比较,详见表3。由表3可知,两种方法均能满足测定要求,但微波萃取测定值明显低于快速溶剂萃取测定值。

表3 土壤标样测定结果比较 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

目标物名称	目标物简称	浓度变化范围	微波萃取	快速溶剂萃取
2,4,4'-三氯联苯	PCB28	107~258	122	160
2,2',5,5'-四氯联苯	PCB52	35.9~86.2	37.9	49.7
2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	4.74~31.1	12.3	15.8
3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	191~399	255	339
3,3',4,4'-四氯联苯	PCB77	33.3~40.4	34.2	38.5
2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB123	179~301	198	263
2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB118	195~295	201	246
2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB114	164~278	171	209
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	182~374	198	261
2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB105	36.3~76.4	41.5	52.1
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138	76.7~225	129	163
3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB126	76.0~84.2	76.7	80.0
2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB167	185~282	204	251
2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB156	55.4~106	62.3	77.1
2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB157	216~366	276	340
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB180	34~101	45.3	56.8
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB169	146~231	181	226
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB189	123~172	125	139

2.5 多氯联苯污染状况调查

根据多氯联苯来源,主要采集太原市周边农业、工业区土壤样品,每个采样点采集平行样。对实际采集的6个点位土壤样品进行分析,18种多氯联苯含量均低于方法检出限。

3 结论

采用微波萃取法及快速溶剂萃取均可以提取

土壤中PCBs。气相色谱质谱法同时测定水中18种多氯联苯单体,目标物分离效果好,保留时间重现性好,单体线性相关系数均大于0.999。快速溶剂萃取因浓缩前不需转移较微波萃取有更好的重复性和回收率,微波萃取因萃取准备工作简单、一次性可萃取样品数量多、耗时短更适合于大批量样品的快速测定。

参考文献

- [1] 李英明,王璞,丁磊,等.钢铁厂及其周围土壤中二噁英和多氯联苯污染物的分布规律研究[J].中国环境监测,2010,26(2):1-5.
- [2] 沈斐,朱培瑜,许燕娟,等.多氯联苯Aroclor系列的弗罗里硅土小柱淋洗条件[J].中国环境监测,2017,33(2):122-126.
- [3] 杨素娜,陆华.气相色谱法、气质联用法测定土壤中多氯联苯[J].环境科学导刊,2013,32(5):121-124.
- [4] 车金水,余翀天.加速溶剂萃取—气质联用法测定PM_{2.5}中的有机氯及多氯联苯[J].环境化学,2015,34(11):2146-2148.
- [5] 毕新慧,徐晓白.多氯联苯的环境行为[J].化学进展,2000(2):152-160.
- [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].环境监测管理和技术,2008(5):59-61.
- [7] 黄卫红,李勇,杨岚钦,等.微波—亚临界水萃取底泥中两种多氯联苯的研究[J].中国环境监测,2010,26(5):15-18.
- [8] 胡恩宇,杨丽莉,王美飞,等.气相色谱法同时测定水中28种多氯联苯单体[J].环境监测管理和技术,2010,22(1):44-48.
- [9] 李琴,黄云,唐琴秀.快速溶剂提取—气相色谱法测定土壤中19种多氯联苯单体[J].环境监测管理和技术,2008,20(6):37-39.
- [10] 高翔云,杨敏娜,刘秋香.气相色谱—质谱法测定沉积物中的有机氯和多氯联苯[J].环境监测管理和技术,2015,27(3):48-51.
- [11] 卢益,郭志顺,孙静,等.三重四极杆质谱技术测定固体废物中多氯联苯[J].环境监测管理和技术,2012,24(4):48-51.

(编辑:程俊)

(上接第80页)

- [3] 袁悦,张宁,卢造权,等.离子色谱法分析亚硫酸盐时与其它阴离子的相互影响[J].分析实验室,2010,29(增刊):281-284.
- [4] 李小蕾,刘文琴,黄冬梅,等.离子色谱法测定虾蟹肉中亚硫酸盐残留量[J].理化检验(化学分册),2013,49(3):310-312+315.

- [5] 牟世芬,刘克纳.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2000:67-68.
- [6] 姜成,崔艳.单标多点校正组合英蓝超滤测定地表水中多种阴离子[J].中国环境管理干部学院学报,2012,22(6):54-57.

(编辑:程俊)