

气相色谱法测定水体中多氯联苯 Aroclor 系列

张建军,董 铮,王 悦

(镇江市环境监测中心站,江苏 镇江 212000)

摘 要: 采用液液萃取—气相色谱法(GC-ECD)测定水体中多氯联苯 Aroclor 系列 Aroclor1016、Aroclor1221、Aroclor1232、Aroclor1242、Aroclor1248、Aroclor1254、Aroclor1260。样品经正己烷溶剂萃取,再经全自动样品浓缩仪(EVA)浓缩萃取液至1 mL,供气相色谱仪测定,外标法定量,加标回收率在75%~110%之间,检出限为0.1 $\mu\text{g/L}$ 。该方法采用双塔双柱双检测器,排除了误检和其他物质的干扰,保证了分析结果的可靠性,方法简单、灵敏、准确。

关键词: 气相色谱法;多氯联苯;水体

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-04-0018-04

Determination of Aroclors in Water by Gas Chromatography

ZHANG Jian-jun, DONG Zheng, WANG Yue

(Zhenjiang Environmental Monitoring Central Station, Zhenjiang, Jiangsu 212000, China)

ABSTRACT: 7 Aroclors, namely Aroclor 1016, Aroclor 1221, Aroclor 1232, Aroclor 1242, Aroclor 1248, Aroclor 1254 and Aroclor 1260, in water was determined by GC-ECD using liquid-liquid extraction. The sample was extracted with n-hexane, and then concentrated to 1 mL by EVA, which was used for GC determination, with external standard method. Values of recovery were found in the range of 75%~110% and the detection limit was 0.1 $\mu\text{g/L}$. In this method, the use of two detectors with dual tower and dual column can eliminate the disturbance of other materials and guarantee the analytical results' reliability. This method was simple, sensitive and accurate.

KEY WORDS: Gas Chromatography; polychlorinated biphenyls (PCBs); water

0 引言

多氯联苯(PCBs)以其急性毒效应、高残留性、高富集性、远距离扩散以及对生态系统和人类健康的影响,被国内外环境保护部门列入优先控制的有机污染物名单^[1]。PCBs用途很广,可作绝缘油、热载体和润滑油等,还可用于许多工业产品的添加剂。由于PCBs对环境和人类健康的危害较大,世界上绝大多数国家已停止生产和使用PCBs。虽然今天商业上不再生产PCBs,但持久性和长距离迁移性致使其对人体健康的威胁将长期存在^[2]。目前,有很多研究关注于环境中多氯联苯的检测,包括检测自然水体和土壤底泥中PCBs的分布情况。

多氯联苯 Aroclor 系列为多种多氯联苯异构体和同族体的混合物,在性质上与多氯联苯的单体大不相同^[3]。目前,气相色谱法测定多氯联苯 Aroclor 系列的方法,最好为配备双塔双柱双检测器的气相色谱仪^[4]。电子捕获检测器(ECD)是分析痕量电负性有机化合物最有效的检测器,具有选择性

较好、灵敏度高、检测限低等特点,是当今气相色谱分析各种基质中 PCBs 广泛使用的一种检测器^[5]。笔者建立了液液萃取—气相色谱法(GC-ECD)测定水体中多氯联苯 Aroclor 系列方法,方法相对简单快速和经济实用,定性直观,定量结果令人满意。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

自动浓缩仪:EVAⅢ(德国 Lctech 公司);

气相色谱仪:安捷伦 7890 气相色谱仪(配双 ECD 检测器);

色谱柱:双气相色谱柱,DB-1701(30 m × 0.53 mm)和 HP-5(30 m × 0.53 mm)。

收稿日期:2012-03-28;修订日期:2012-06-04

作者简介:张建军(1972—),男,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

1.1.2 主要试剂

载气:氮气(纯度 $\geq 99.99\%$);

试剂和材料:正己烷(农残级),氯化钠(农残级),无水硫酸钠(优级纯,于 400°C 下烘烤一晚以去除干扰物);

标准溶液:商业用多氯联苯标准品(Aroclor 1016, Aroclor 1221, Aroclor 1232, Aroclor 1242, Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260)。

1.2 仪器条件

1.2.1 自动浓缩仪(EVAⅢ)的浓缩条件

油浴温度为 40°C ;高位激光蒸发过程的真空度为 190 mbar,高位激光蒸发过程的泵频率为 29 Hz;低位激光蒸发过程的真空度为 210 mbar,低位激光蒸发过程的泵频率为 29 Hz,抽取样品时的真空度为 777 mbar;第二次抽取样品的时间间隔为 420 s;最终浓缩体积为 1 mL。

1.2.2 GC 条件

进样口温度: 250°C ;

检测器温度: 320°C ;

载气:氮气(流速 7 mL/min);

色谱柱温度:初始温度 150°C ,保持 0.5 min,以 12°C/min 的速度升至 190°C ,保持 2 min,再以 4°C/min 的速度升至 260°C ,保持 10 min;

进样量: $1.0\text{ }\mu\text{L}$;

分流比:1:5。

1.3 分析步骤

1.3.1 前处理

(1) 样品采集

以干净褐色玻璃瓶采集 2 L 水样,采样瓶不得用水样预洗。水样采集后于 4°C 下冷藏,并于 72 h 内完成萃取,萃取后 40 d 内完成分析。

(2) 萃取

准确量取 1 L 水样至分液漏斗中,加入 30 g NaCl 和 50 mL 正己烷,充分震荡萃取 10 min,静置分层后收集有机相于三角烧瓶;再以 50 mL 正己烷重复萃取一次,转移并合并有机相。

(3) 萃取液浓缩

在萃取液中加入约 3 g 无水硫酸钠,静置 20 min 脱水。用全自动样品浓缩仪(EVA)浓缩萃取液至 1 mL,浓缩萃取溶剂为正己烷。

(4) 净化

为减少有机氯或有机磷农药对目标化合物检测的干扰,采用硫酸净化萃取液。最后将萃取液浓

缩至 1 mL,并用硅酸镁进一步去除萃取液中的有机氯农药残留^[6]。

1.3.2 标准曲线绘制

用正己烷配制 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 和 5.0 mg/L Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 混合标准溶液系列,按上述色谱条件绘制外标曲线,其中 Aroclor 1016、Aroclor 1260 除定量外还可用于描述检测器的响应,证明检测器的线性。

配制 2.0 mg/L Aroclor 1016, 1221, 1232, 1242, 1248, 1254 和 1260 单点标准溶液,用于确定 Aroclor 峰的形状及单点定量。

1.3.3 定性分析

采用双柱双检测器法,在其中一检测器及其相应柱子检出 PCBs 的样品必须由另一个检测器及其相应的柱子来确定验证。记录 Aroclor 1016, 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260 谱图中各自不同保留时间的范围及 Aroclor 峰的形状,用于样品的定性。

1.3.4 定量分析

以气相色谱的色谱峰的保留时间来定性,以相应保留时间的峰面积进行外标法定量。在每种 Aroclor 指纹峰中选择 3~5 个定量峰进行外标曲线定量,这些峰必须是 Aroclor 的特征峰。值得注意的是,选择 Aroclor 标准的定量峰至少为最高峰峰高的 25%,并且要求定量峰分离度良好。对于每种 Aroclor,这 3~5 个特征峰至少含 1 个对这种 Aroclor 是独一无二的峰。计算该 3~5 个特征定量峰的浓度进行平均,即为测定的 Aroclor 最终定量结果。

2 结果与讨论

2.1 Aroclor 峰的形状

7 种 Aroclor 分别有不同的保留时间范围及 Aroclor 峰的形状,7 种 Aroclor 系列(2.0 mg/L)标准谱图见图 1—7。

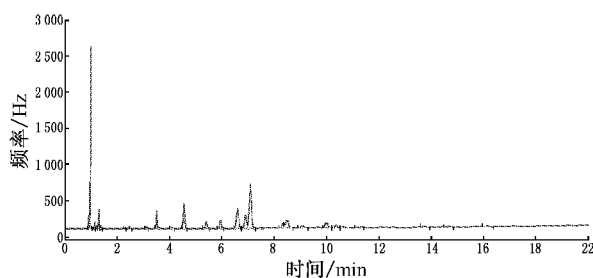


图1 Aroclor 1016 标准谱图

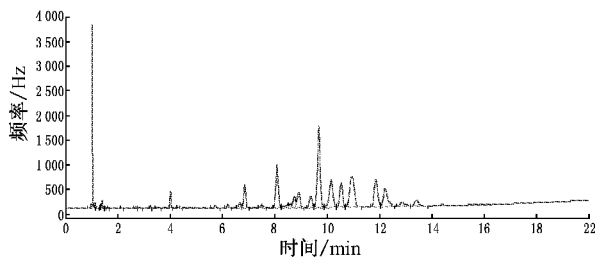


图2 Aroclor 1221 标准谱图

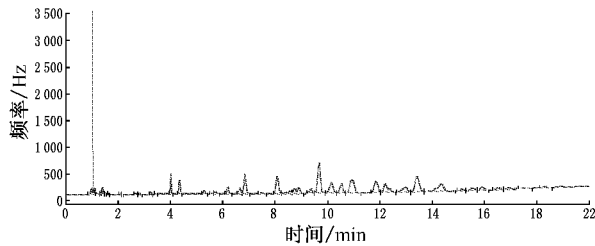


图3 Aroclor 1232 标准谱图

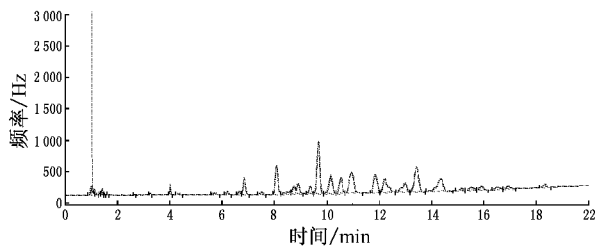


图4 Aroclor 1242 标准谱图

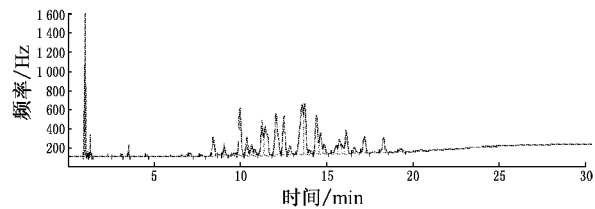


图5 Aroclor 1248 标准谱图

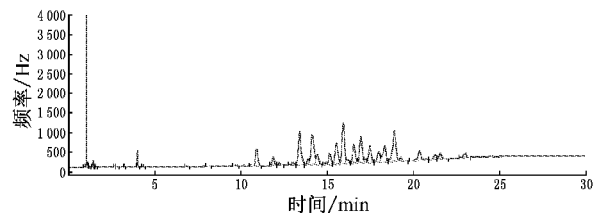


图6 Aroclor 1254 标准谱图

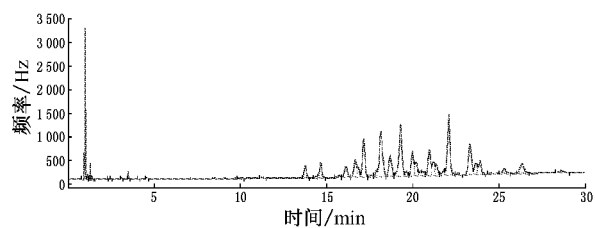


图7 Aroclor 1260 标准谱图

将样品谱图与 Aroclor 1016, 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260 标准谱图进行对照, 峰型和保留时间一致则确认存在相应的 Aroclor, 第 1 根毛细管柱定性分析有检出时, 还要用第 2 根毛细管柱再次确定。

2.2 标准曲线

用正己烷配制系列 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 溶液标准曲线, 经色谱分析, 结果见表 1。

表1 Aroclor 1016 和 1260 特征峰的标准曲线

物质名称	序号	保留时间/ min	标准曲线	γ 值
Aroclor 1016	1	6.854	$y = 481.86x + 5.16$	0.999 8
	2	8.086	$y = 1.04 \times 10^3 x - 23.46$	0.999 7
	3	9.688	$y = 2.19 \times 10^3 x + 80.04$	0.999 8
	4	10.160	$y = 845.27x - 5.21$	0.999 7
	5	10.544	$y = 601.02x + 13.04$	0.999 6
	6	11.871	$y = 839.91x + 15.96$	0.999 9
	7	12.224	$y = 689.11x - 3.89$	0.999 9
Aroclor 1260	8	13.379	$y = 478.31x + 10.08$	0.999 9
	9	14.117	$y = 625.45x + 27.35$	0.999 6
	10	16.521	$y = 1.43 \times 10^3 x + 32.51$	0.999 8
	11	17.473	$y = 1.67 \times 10^3 x + 32.51$	0.999 9
	12	21.533	$y = 2.46 \times 10^3 x + 59.88$	0.999 8
	13	24.492	$y = 270.01x + 2.32$	0.999 9
	14	25.786	$y = 580.51x - 2.23$	0.999 9

2.3 方法的准确度、精密度和检出限

在 1 L 超纯水中加入适量 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 的混合标准溶液, 萃取浓缩后测定, 加标回收率在 75% ~ 110% 之间, 相对偏差小于 20%, 检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$, 满足痕量分析的要求。

2.4 实样分析

2009 年, 2010 年根据江苏省沿江城市饮用水 80 项合作的任务分工, 笔者用该方法分析了 2 批共 76 个样品中 Aroclor 系列多氯联苯, 经过前处理和样品分析, 通过比较指纹峰, 均未发现样品中含有 Aroclor 系列多氯联苯。图 8、图 9 为 2010 年 1 月双塔双柱检测器测定镇江水源水所得谱图, 经分析得出样品中不含 Aroclor 系列多氯联苯。

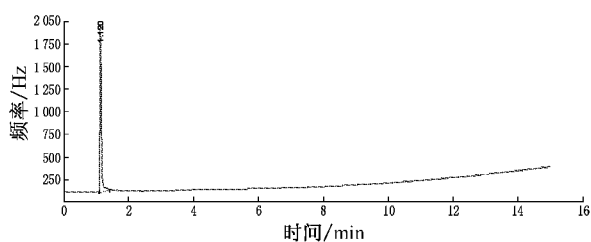


图8 DB-1701柱检测谱图

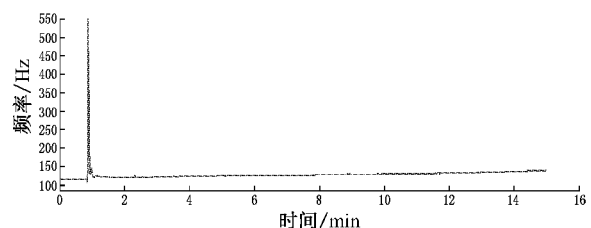


图9 HP-5柱检测谱图

3 结语

建立了液液萃取—气相色谱法(GC-ECD)测

定水体中多氯联苯 Aroclor 系列方法。操作快速有效,方法定量线性良好、灵敏度高,精密度和准确度均达到要求,结果令人满意。

[参考文献]

- [1] 孔祥吉,李冬,张杰,等. SPE-GC-MS 方法分析城市生活污水中多氯联苯的研究[J]. 北京工业大学学报,2009,35(8):1084-1088.
- [2] 曹先仲,陈花果,申松梅,等. 多氯联苯的性质及其对环境的危害[J]. 中国科技论文在线,2008,3(5):375-380.
- [3] 阎吉昌. 环境分析[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [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,2009,45(3):288-295.
- [5] 俞是聃,曾子安,林达. 快速溶剂萃取、色质联用法及气相色谱法测定土壤中多氯联苯[J]. 干旱环境监测,2009,23(1):1-5.
- [6] 常爱敏,宗栋良,梁栋,等. 水中多氯联苯的检测方法研究[J]. 中国给水排水,2009,25(16):84-87.

(上接第3页)

潜在的重污染事件进行预警。预报预警系统可为环保部门提供科学的管理和政策咨询建议,使管理部门能够及时采取控制措施,如控制大型污染源排放、进行交通管制等措施,并可通过电视、媒体、短信等多种途径提醒公众减少外出活动时间,以避免重大空气污染对人类健康的影响,为管理部门环境政策制定、环境外交、环境国际合作、环境科学研究等提供科学依据和技术支持。

[参考文献]

- [1] 罗淦,王自发. 全球环境大气输送模式(GEATM)的建立及其验证[J]. 大气科学,2006,30(3):504-518.
- [2] SCHERE K L, WAYLANDR A. EPA Regional Oxidant Model (Rom2.0): Evaluation on 1980 NEROS Data Bases [R]. 1989.
- [3] 任万辉,苏枫枫,赵宏德. 城市环境空气污染预报研究进展[J]. 环境保护科学,2010,36(3):9-11.

- [4] 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理与大气化学国家重点实验室. 空气污染数值预报模式系统[M]. 北京:气象出版社,1999.
- [5] 朱蓉. 城市空气污染数值预报系统 CAPPs 及其应用[J]. 应用气象学报,2001,12(3):267-278.
- [6] 王自发,谢付莹,王喜全,等. 嵌套网格空气质量预报模式系统的发展与应用[J]. 大气科学,2006,30(5):778-790.
- [7] 韩志伟,杜世勇,雷孝恩,等. 城市空气污染数值预报模式系统及其应用[J]. 中国环境科学,2002,22(3):202-206.
- [8] 符春. 数值预报方法在广州空气质量预报中的应用[J]. 环境科学与管理,2006,31(7):161-165.
- [9] 邓雪娇,邓涛,吴兑,等. 珠江三角洲空气质量与能见度数值预报模式系统[J]. 广东气象,2000,32(4):18-22.
- [10] 杜世勇,谭晓哲,田勇,等. 济南市空气质量数值预报研究[J]. 环境科学研究,2002,15(4):20-23.
- [11] 王茜,付晴艳,王自发,等. 集合数值预报系统在上海市空气质量预测预报中的应用研究[J]. 环境监控与预警,2010,2(4):1-7.

(本栏目编辑 周立平)