

文章编号: 0254 - 5357(2011)01 - 0033 - 07

## 加速溶剂萃取 - 气相色谱/气相色谱 - 质谱法测定 土壤中 7 种多氯联苯

陈卫明, 李庆霞, 张芳, 何小辉, 张勤\*

(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000)

**摘要:** 建立了土壤样品中 7 种多氯联苯 (PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153、PCB 180) 的分析方法。土壤样品通过加速溶剂萃取、磺化法结合 Florisil 固相萃取小柱净化、电子捕获检测器气相色谱分析测定, 并结合气相色谱 - 质谱进一步确证。结果表明, 方法回收率为 80.06% ~ 100.28%, 相对标准偏差 (RSD,  $n=6$ ) 为 1.01% ~ 6.28%, 检出限为 0.15 ~ 0.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。用优化的方法测定复杂基质的土壤样品中多氯联苯, 具有提取效率高、净化效果好、结果准确可靠、对环境污染小等优点。

**关键词:** 多氯联苯; 土壤; 气相色谱法; 气相色谱 - 质谱法; 加速溶剂萃取

中图分类号: O652.62; S151.93; O657.71; O657.63; O625.21 文献标识码: A

## Determination of 7 Polychlorinated Biphenyls in Soil Samples by Accelerated Solvent Extraction-Gas Chromatography/Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHEN Wei-ming, LI Qing-xia, ZHANG Fang, HE Xiao-hui, ZHANG Qin\*

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

**Abstract:** A method for the determination 7 polychlorinated biphenyls (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 and PCB 180) in soil samples was developed. Solid samples were pretreated with accelerated solvent extraction and purified with sulfonation combining with Florisil solid phase extraction (SPE) and the concentrations of PCBs in soil samples were quantified by gas chromatograph with electron capture detector (GC-ECD) and further confirmed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The detection limits of method ( $L_{MD}$ ) for PCBs were 0.15 ~ 0.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and the recoveries were 80.06% ~ 100.28% with the precisions of 1.01% ~ 6.28% RSD. The method has been applied to the determination of PCBs in complex matrix soil sample with characters of high efficiency, good purification effect, high precision and accuracy and environment friendly.

**Key words:** polychlorinated biphenyls; soil; gas chromatography; gas chromatography-mass spectrometry; accelerated solvent extraction

收稿日期: 2010-03-15; 修订日期: 2010-08-03

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助 (AS2007J05)

作者简介: 陈卫明 (1982 -), 女, 吉林梅河口人, 硕士, 主要从事化学分析测试方法研究。E-mail: chenweiming320@163.com。

通讯作者: 张勤 (1962 -), 男, 四川雅安人, 教授级高级工程师, 主要从事 ICP - MS、AAS、AFS 等方法技术研究及技术管理工作。

E-mail: iggelab@heinfo.net。

多氯联苯(PCBs)是《斯德哥尔摩公约》中首批受控的 12 种持久性有机污染物(POPs)之一,曾在世界范围内大量应用于工农业生产。自 1972 年停止使用至今,仍有大量 PCBs 存在于环境中<sup>[1]</sup>,对人类和生态环境造成严重危害。因此,加强环境样品中 PCBs 的分析监测越来越成为国内外学者研究的热点。

目前土壤中 PCBs 的分析程序通常是:混合溶剂提取、固相吸附柱净化,气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)或气相色谱-质谱(GC-MS)检测。新的前处理技术不断涌现和先进检测技术的不断完善,加速了土壤中 PCBs 分析的研究进程<sup>[2-8]</sup>。加速溶剂萃取(ASE)是在加热(50~200℃)和加压(10.3~20.6 MPa)条件下的常规溶剂萃取法;样品密封在高压不锈钢提取仓内,经过起始的加热过程,样品在静态下与加压的溶剂相互作用,再用压缩氮气将提取液吹扫至收集瓶中。相比于其他萃取方法,ASE 具有操作简便、自动化、省时、省溶剂、安全等优点,是分析土壤中 PCBs 的有效方法之一<sup>[9-14]</sup>。样品的净化步骤同样是前处理的关键环节<sup>[15-17]</sup>,土壤样品中复杂的组成成分往往对待测组分产生严重干扰,直接影响分析结果的准确性。单取一种净化方式很难完全去除干扰<sup>[12]</sup>。本文研究了固相萃取小柱净化和磺化净化技术,针对基质复杂的土壤样品,单靠固相萃取小柱净化很难去除大量干扰成分,基线背景较高,污染色谱柱及检测器;而磺化净化次数过多有可能对检测成分造成严重损失。因此,本文确立了加速溶剂萃取法提取,磺化法结合固相萃取小柱净化,气相色谱结合 GC-MS 检测,对土壤样品中 PCBs 进行测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和装置

ASE-200 加速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司),GC-2010 气相色谱仪(<sup>63</sup>Ni 电子捕获检测器,日本 Shimadzu 公司),DB-5 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),TRACE DSQ 气相色谱质谱联用仪(美国 Thermo Fisher 公司),DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),R215 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司),KL512 型 12 位恒温水浴氮吹仪(北京康林科技有限责任公司),SPE 固相萃取装置(北京艾杰尔科技有限公司),ETHOS 1 型微波消解仪(意大利 Milestone 公司)。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

7 种 PCBs 混合标准溶液:PCB 28、PCB 52、

PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153、PCB 180,浓度均为 10 μg/mL(德国 Dr. 公司)。

替代物标准溶液:PCB 209(20 mg 晶体,德国 Dr. 公司)。

正己烷、丙酮、异辛烷:农残级(美国 J. T. Baker 公司)。

浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:优级纯(北京化学试剂厂)。

无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:优级纯,在 700℃ 马弗炉中灼烧 4 h,置于干燥器中备用。

弗罗里硅土小柱(LC-Florisil):每 6 mL 中含 1 g 弗罗里硅土(美国 Supelco 公司)。

硅藻土:粒度 0.25 mm(0.246 mm,美国 Dionex 公司)。

石英砂:粒度 0.25 mm(0.246 mm),在 700℃ 马弗炉中灼烧 4 h,经萃取溶剂提取洗涤后,置于干燥器中备用。

### 1.3 标准溶液配制

将替代物晶体粉末配制成异辛烷介质的标准溶液,以正己烷逐级稀释为 10 μg/mL 和 1 μg/mL 的标准溶液。将 7 种 PCBs 混合标准溶液和替代物标准溶液混合配制成 1 μg/mL 的混合标准溶液。

### 1.4 分析条件

#### 1.4.1 加速溶剂萃取条件

准确称取 5.0 g 土壤样品,加入等量的硅藻土混合均匀,将称取、混匀后的土壤样品和硅藻土置于 22 mL 萃取池中,用石英砂填满萃取池,再加入 40 μL 替代物标准溶液(1 μg/mL)。以丙酮-正己烷混合液(体积比 1:1)为萃取溶剂,设置系统压力 10 MPa,温度 100℃,静态萃取 5 min,循环 2 次萃取,冲洗体积 60%,氮气吹扫时间 60 s。萃取后得到 25~30 mL 提取液。

#### 1.4.2 固相萃取小柱净化条件

将提取液用水浴 30℃ 的旋转蒸发仪浓缩至 3~5 mL 后待净化。首先用 10 mL 丙酮-正己烷混合液(体积比 1:9)和 5 mL 正己烷分先后活化固相萃取小柱,再将浓缩的提取液过柱,用 30 mL K-D 浓缩瓶承接,最后用 5 mL 丙酮-正己烷洗脱液(体积比 1:9)洗涤烧瓶后淋洗固相萃取小柱进行洗脱,一并收集于浓缩瓶中,用氮吹仪浓缩定容至 1 mL,待测。

#### 1.4.3 磺化净化条件

将土壤提取液转移至 250 mL 分液漏斗中,向分液漏斗中加入 30 mL 20 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,振摇 1 min,静置分层后弃去水相。加入 2 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,充分混匀,放气,静置分层后放出 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>层,反复磺化直至 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

层无色为止。然后用 10 ~ 15 mL 20 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液洗涤正己烷相的残酸至用 pH 试纸检测有机相层为中性为止,将有机相层转移至平底烧瓶中,加无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 除水完成磺化过程。将净化液旋转蒸发至 3 ~ 5 mL,氮吹定容至 1 mL,待测。

#### 1.4.4 气相色谱-电子捕获检测器分析条件

DB-5 石英毛细管柱,高纯氮气作为载气(纯度大于 99.999%),柱流量 1.0 mL/min,进样口温度 250 °C,不分流进样,进样量 1 μL。程序升温:初始温度 100 °C 保持 1 min,以 15 °C/min 升温至 170 °C,以 60 °C/min 升温至 220 °C 保持 2 min,以 15 °C/min 升温至 290 °C 保持 5 min。ECD 检测器温度 310 °C,尾吹流量 30 mL/min。

#### 1.4.5 气相色谱-质谱分析条件

气相色谱条件:DB-5MS 石英毛细管柱,高纯氮气载气(>99.999%),恒流方式,流速 1.0 mL/min,进样和升温条件同 1.4.4 节。

质谱条件:电子轰击电离(EI)模式,电离能量 70 eV,离子源温度 250 °C,传输线温度 260 °C,选择离子扫描方式。

### 1.5 样品测定

准确称取 5.0 g 土壤样品,与等量的硅藻土混合均匀后置于 22 mL 萃取池中,并用石英砂将萃取池填满,加入 40 μL 替代物标准溶液(1 μg/mL),以丙酮-正己烷(体积比 1:1)为萃取溶剂,在设定条件下进行 ASE 处理。将提取液采用磺化法结合固相萃取小柱净化后,浓缩定容至 1 mL,用 GC-ECD 测定,并将测定结果用 GC-MS 进一步确证。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加速溶剂萃取与微波萃取的比较

分别称取 5.0 g 石英砂作为空白土壤样品 2 份,加入 20 ng 待测组分,采用 ASE 和微波萃取进行比较实验。图 1 结果表明,ASE 回收率为 88.93% ~ 98.67%,微波萃取回收率为 80.45% ~ 115.72%,二者无显著差异。ASE 和微波萃取的溶剂用量均为约 30 mL,ASE 时间为 15 ~ 20 min,微波萃取时间为 15 min,但需等待提取液冷却,还要将样品与提取液分离。经 ASE 的提取液能够达到固-液分离,为后续操作提供方便。ASE 操作简单,节省溶剂,提取效率高,在实际样品的大批量检测中,是一种行之有效的提取方法。

### 2.2 固相萃取小柱净化和磺化净化的比较

测定土壤样品中 PCBs 时,可以采用 Florisil 固相萃取小柱和浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 磺化净化的方法除去干扰。

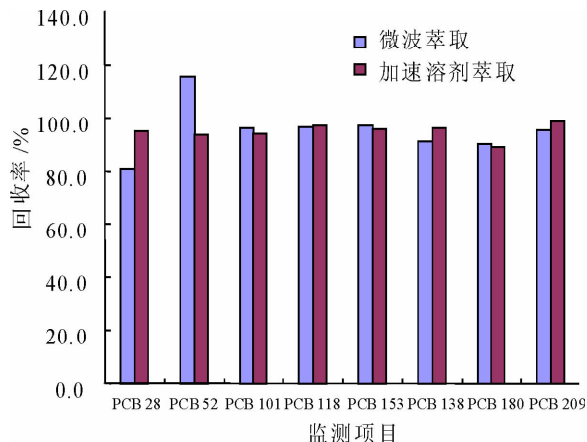


图 1 加速溶剂萃取与微波萃取测定结果的比较

Fig. 1 Comparison of the analytical results with accelerated solvent extraction and microwave extraction

### 2.2.1 固相萃取小柱净化

Florisil 固相萃取小柱主要通过表面的吸附作用达到提纯的目的,可去除土壤样品中的脂肪酸,油类和蜡类,适用于大多数有机污染物的净化。采用正相固定相时,洗脱溶剂强度是影响固相萃取效率的关键。为了考察洗脱液对目标化合物的洗脱情况,实验采用各含有 20 ng PCBs 混合标准溶液作为样品溶液加入到固相萃取柱中,并研究了不同种类和比例的洗脱溶剂,每隔 1 mL 收集一次洗脱液,绘制洗脱曲线。结果表明,采用丙酮-正己烷(体积比 1:9)洗脱液的效果较好,用 6 mL 洗脱液即可将 7 种 PCBs 和替代物洗脱完全,回收率为 88.79% ~ 119.54%。

### 2.2.2 磺化净化

磺化净化是一种传统的净化方法,费用低廉,适用于对强酸稳定的有机化合物,能够破坏性地去除脂肪、色素等复杂基质,用于净化稳定性较高的 PCBs 物质,具有快速、有效等优点,还可以去除部分有机氯农药、多环芳烃、酞酸酯类等多种干扰物。该法用于净化基质复杂的土壤样品,往往需要进行 6 ~ 8 次磺化净化才能达到 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 层为无色,检出成分可能受到严重的影响。

### 2.2.3 固相萃取小柱和磺化净化结果的比较

测定基质复杂的土壤样品时,经加速溶剂萃取的含 PCBs 的溶液颜色较重,将 Florisil 固相萃取小柱净化和磺化净化的色谱图进行比较。图 2(a) 为经 Florisil 固相萃取小柱净化样品的色谱图,图 2(b) 为该样品经磺化净化的色谱图。可见,磺化净化后基线得到明显改善,样品干扰减轻,对仪器损害降低。但是,多次的磺化操作会破坏目标化合物,PCBs 损失较多。

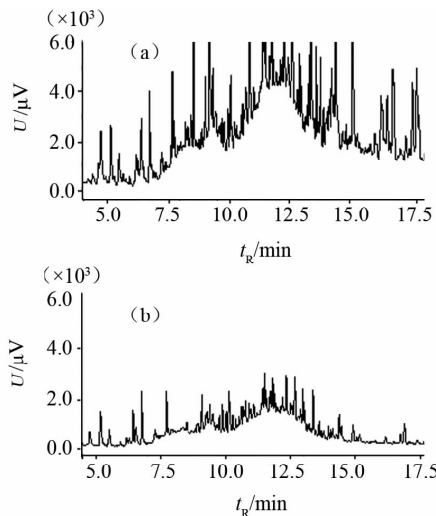


图2 Florisil 固相萃取小柱净化(a)和磺化净化(b)土壤样品中 PCBs 的色谱图比较

Fig. 2 Comparison of the chromatograms for PCBs in soil samples purified with Florisil solid-phase extraction (a) and sulphonation method (b)

### 2.2.4 复杂基体样品净化方法的确立

在实际工作中,萃取液要根据共萃物对分析物的干扰程度决定是否进行再处理或可以直接分析,若需要净化,则需要根据待测目标化合物选择最佳的净化方法。测定土壤中 PCBs 时,可以优先选用浓  $H_2SO_4$  磺化结合固相萃取小柱净化的方式。实验表明,经过 3 次浓  $H_2SO_4$  磺化结合 Florisil 固相萃取小柱净化,7 种 PCBs 和替代物的回收率为 81.15% ~ 104.71%。

### 2.3 气相色谱-电子捕获检测器分析条件的确定

以低浓度目标化合物 ( $1 \mu\text{g/L}$ ) 检验升温程序对分离情况的影响。图 3 分别为程序 (a) 和程序 (b) 测定 7 种 PCBs 的谱图。程序升温 (a): 初始温度  $70^\circ\text{C}$  保持 1 min, 以  $12^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $200^\circ\text{C}$  保持 2 min, 以  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $290^\circ\text{C}$  保持 5 min。由图 3A 可知, 目标化合物 PCB 52 (图中峰 2) 受溶剂中杂质干扰, 与杂质峰相重合。通过不断调试升温速率, 确定程序升温 (b): 初始温度  $100^\circ\text{C}$  保持 1 min, 以  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $170^\circ\text{C}$ , 以  $60^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $220^\circ\text{C}$  保持 2 min, 以  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $290^\circ\text{C}$  保持 5 min。在该选定条件下, 目标化合物 PCB 52 与溶剂中的杂质基本能分离, 见图 3B。该程序升温的第二阶  $60^\circ\text{C}/\text{min}$  大速率升温的运用, 能够尽快达到目标化合物的沸点, 保证各化合物之间、目标化合物与杂质之间有效分离, 并且可以缩短分析时间。本程序运行时间短, 可以在 20 min 内完成

检测, 适于大批量样品分析。

图 4 为 7 种 PCBs 和替代物 (浓度为  $20 \mu\text{g/L}$ ) 在选定的色谱条件下的 GC-ECD 色谱图, 可以看出, 谱图清晰, 分离效果佳, 没有明显的杂质干扰。

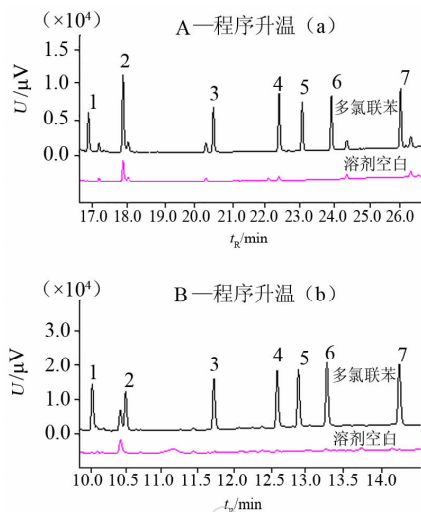


图3 不同升温程序测定 PCBs 的色谱图比较

Fig. 3 Comparison of the chromatograms of PCBs with different temperature programming

出峰顺序: 1—PCB 28; 2—PCB 52; 3—PCB 101; 4—PCB 118; 5—PCB 153; 6—PCB 138; 7—PCB 180。

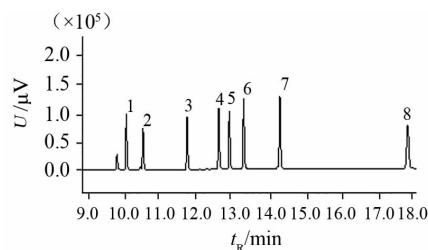


图4 GC-ECD 分析 7 种 PCBs 和替代物的色谱图

Fig. 4 Chromatogram of 7 PCBs and substitute analysis by GC-ECD

出峰顺序: 1—PCB 28; 2—PCB 52; 3—PCB 101; 4—PCB 118; 5—PCB 153; 6—PCB 138; 7—PCB 180; 8—PCB 209。

### 2.4 线性关系和仪器检出限

GC-ECD 测定浓度系列为 5、10、20、40、60、100  $\mu\text{g/L}$  的 7 种 PCBs 和替代物的保留时间、线性方程和相关系数见表 1。在 5 ~ 100  $\mu\text{g/L}$  浓度内, 所分析的 7 种 PCBs 和替代物都呈现良好的线性关系, 相关系数为 0.9992 ~ 0.9997。连续测定 12 次低限加标溶剂空白, 以测定平均值的 3 倍标准偏差所对应的含量作为仪器检出限 ( $L_{10}$ ), 7 种 PCBs 和替代物的仪器检出限为 0.05 ~ 0.17  $\mu\text{g/kg}$ 。

表 1 7 种 PCBs 和替代物的保留时间、线性关系和仪器检出限  
Table 1 Retention time, calibration data and instrument detection limits of 7 PCBs and substitutes analyzed by GC-ECD

多氯联苯	保留时间 $t_R/\text{min}$	线性方程	相关系数 ( $R^2$ )	仪器检出限 $L_{ID}/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
PCB 28	10.10	$y = 8301.2x + 24409$	0.9995	0.12
PCB 52	10.56	$y = 5720.6x + 27148$	0.9993	0.17
PCB 101	11.78	$y = 8213.1x + 45878$	0.9992	0.05
PCB 118	12.65	$y = 9852.8x + 49804$	0.9994	0.05
PCB 153	12.94	$y = 9242.2x + 46785$	0.9994	0.05
PCB 138	13.34	$y = 11635x + 46791$	0.9996	0.09
PCB 180	14.33	$y = 13943x + 39537$	0.9997	0.06
PCB 209	17.86	$y = 14482x + 68958$	0.9994	0.12

## 2.5 方法检出限、回收率和精密度

对空白土壤样品中添加 5、40、100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  3 个浓度水平的 7 种 PCBs 和替代物混合标准溶液,进行添加回收试验。每个浓度水平各做 6 次,经过全流程处理,GC-ECD 测定,计算样品平均回收率( $R$ )和相对标准偏差(RSD)的结果见表 2。以 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  测定平均值的 3 倍标准偏差作为方法检出限( $L_{MD}$ ),结果表明,7 种 PCBs 和替代物方法检出限为 0.15 ~ 0.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  土壤样品中各目标化合物回收率为 80.06% ~ 98.80%,RSD 为 1.01% ~ 4.14%;40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  土壤样品中各目标化合物回收率为 95.38% ~ 100.28%,RSD 为 1.22% ~ 3.70%;100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  土壤样品中各目标化合物回收率为 90.78% ~ 95.67%,RSD 为 4.07% ~ 6.28%。

表 2 方法检出限、回收率和精密度

Table 2 The detection limit, recovery and precision tests of the method by GC-ECD

多氯 联苯 ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$L_{MD}/$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加水平								
		5 $\mu\text{g}/\text{kg}$			40 $\mu\text{g}/\text{kg}$			100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		
	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$R/\%$	RSD/%	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$R/\%$	RSD/%	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$R/\%$	RSD/%	
PCB 28	0.42	4.06	81.14	3.44	38.15	95.38	3.18	90.78	90.78	6.28
PCB 52	0.50	4.00	80.06	4.14	38.37	95.94	3.70	92.03	92.03	5.44
PCB 101	0.37	4.49	89.74	2.77	38.45	96.13	2.56	92.34	92.34	5.43
PCB 118	0.15	4.88	97.61	1.01	39.83	99.57	1.55	95.67	95.67	4.09
PCB 153	0.27	4.94	98.80	1.86	38.87	97.16	2.02	92.43	92.43	5.14
PCB 138	0.30	4.61	92.15	2.14	38.41	96.02	2.47	92.98	92.98	5.65
PCB 180	0.42	4.26	85.12	3.32	39.38	98.46	1.58	92.70	92.70	5.41
PCB 209	0.42	4.83	96.57	2.87	40.11	100.28	1.22	95.08	95.08	4.07

## 2.6 气相色谱-质谱确证的方法

为了防止复杂基体样品中杂质峰的假阳性干扰,弥补 GC-ECD 只依靠保留时间定性的不足,本文进

一步研究了 GC-MS 的选择离子扫描(SIM)模式对 7 种 PCBs 进行定性分析<sup>[18-19]</sup>。用 GC-MS 确证时,可根据 SIM 图谱保留时间值( $t_R$ )、质谱扫描的质荷比( $m/z$ )及离子间的丰度比作为阳性判别的依据。7 种 PCBs 和替代物的保留时间、相应特征离子及其相对丰度和定量离子见表 3。图 5 为 7 种 PCBs 和替代物(浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{L}$ )的 SIM 图谱。从谱图可以看出,在选定的条件下目标化合物之间具有很好的分离度。

表 3 7 种 PCBs 和替代物的保留时间、特征离子及其相对丰度和定量离子

Table 3 Retention time, characteristic ions and relative abundances, quantitative ions of 7 PCBs and substitutes analyzed by GC-MS

多氯联苯	分子式	保留时间 $t_R/\text{min}$	特征离子 <sup>①</sup> $m/z$	定量离子 $m/z$
PCB 28	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$	9.04	256(100), 258(99), 260(30)	256
PCB 52	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$	9.48	292(100), 290(73), 294(49)	292
PCB 101	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$	10.69	326(100), 324(64), 328(62)	326
PCB 118	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$	11.57	326(100), 328(62), 324(59)	326
PCB 153	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_6$	11.85	360(100), 362(78), 364(35)	360
PCB 138	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_6$	12.22	360(100), 362(92), 364(42)	360
PCB 180	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_7$	13.10	394(100), 396(91), 398(53)	394
PCB 209	$\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}$	15.72	498(100), 214(87), 500(82)	498

① 括号内数据为特征离子的相对丰度。

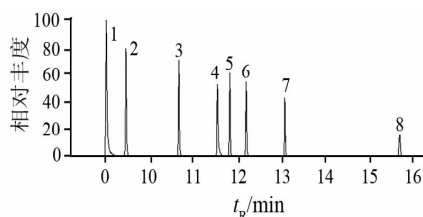


图 5 GC-MS 分析 7 种 PCBs 和替代物的 SIM 图谱

Fig. 5 SIM chromatogram of 7 PCBs and substitute analyzed by GC-MS

出峰顺序:1—PCB 28; 2—PCB 52; 3—PCB 101; 4—PCB 118;  
5—PCB 153; 6—PCB 138; 7—PCB 180; 8—PCB 209。

## 2.7 质量控制与质量管理

为了有效监控整个分析流程,实现全过程的受控状态,严格遵照《多目标区域地球化学调查规范》<sup>[20]</sup>,建立分析过程的质量控制程序。每批样品(50 件)平行分析 2 个试剂空白样、1 个实验室加标空白样、1 个外部质量控制样、2 个加标平行样(加标平行样回收率为 70% ~ 120%,合格率要求大于 80%),并抽取 2% ~ 4% 的样品

进行重复性检验,重复性检验样品和外部质量控制样要求相对偏差满足检测结果 $\leq 3L_{MD}$ 时小于66.6%,检测结果 $\geq 3L_{MD}$ 时小于50%。同时参照美国EPA方法3540C<sup>[21]</sup>中QA/QC的经验,每个样品在萃取前都要加入替代物,替代物回收率为70%~120%。如果超出上述质量控制范围,应查找原因或重新分析样品。

### 3 实际样品分析

对某基质复杂的土壤样品按照本方法进行检测,GC-ECD检测该样品的色谱图见图6。样品采用外标法进行定量分析,测得土壤中PCBs的含量分别为:PCB 28,41.64  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;PCB 52,20.09  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;PCB 101,27.33  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;PCB 118,32.46  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;PCB 153,27.07  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;PCB 138,26.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;PCB 180,13.96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对该样品进行重复性检验,替代物十氯联苯(PCB 209)回收率可达81.53%~97.38%,相对偏差 $\leq 8.20\%$ ,完全可以满足地质大调查分析技术要求。

对检测样品通过GC-MS确证,样品的GC-MS选择离子色谱图见图7。结果表明,7种PCBs均有检出,与GC-ECD检测结果相符。

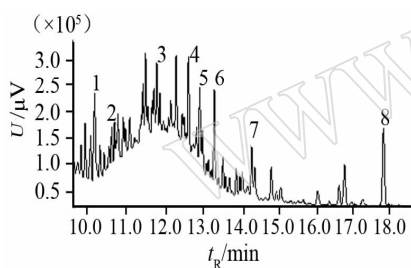


图6 GC-ECD分析土壤样品的色谱图

Fig. 6 Chromatogram of soil sample analyzed by GC-ECD

出峰顺序:1—PCB 28; 2—PCB 52; 3—PCB 101; 4—PCB 118;  
5—PCB 153; 6—PCB 138; 7—PCB 180; 8—PCB 209。

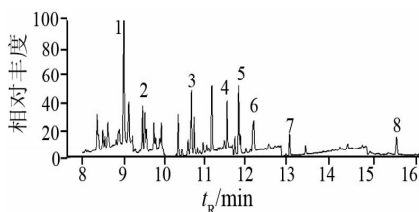


图7 GC-MS分析土壤样品的选择离子色谱图

Fig. 7 SIM chromatogram of soil sample analyzed by GC-MS

出峰顺序:1—PCB 28; 2—PCB 52; 3—PCB 101; 4—PCB 118;  
5—PCB 153; 6—PCB 138; 7—PCB 180; 8—PCB 209。

### 4 结语

土壤样品中的PCBs采用加速溶剂萃取法进行提取,操作简便,省时省溶剂,对环境污染低,自动化程度高,与众多前处理方法相比优势明显。本文比较了固相萃取小柱净化和传统的浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 磺化净化法对土壤样品中PCBs的净化效果。固相萃取小柱净化法能够去除样品中的少量色素、油脂类杂质;磺化净化法较为彻底,而且可以消除其他有机化合物对PCBs的干扰,但多次的磺化操作可能对目标化合物造成损失。样品基质相对简单时,可采用固相萃取净化;样品基质较为复杂时,采用磺化净化结合固相萃取小柱净化的方法,能得到很好的结果。采用带电子捕获检测器的气相色谱分析测定PCBs,具有灵敏度高、重现性好等优点;利用质谱检测器可准确鉴定化合物结构的特点,将样品用GC-MS法进一步确证,结果可靠。本文建立的方法可以满足土壤中PCBs测定的要求,能为环境样品检测提供科学的方法和依据。

### 5 参考文献

- [1] Ross G. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 59(3): 275-291.
- [2] Popp P, Kalbitz K, Oppermann G. Application of solid-phase microextraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection for the determination of hexachlorocyclohexanes in soil solutions [J]. *Journal of Chromatography A*, 1994, 687(1): 133-140.
- [3] Bernhard R, Jean D B. High sensitivity of ortho-substituted polychlorobiphenyls in negative ion mass spectrometry (NCI-MS): A comparison with EI-MS and ECD for the determination of regulatory PCBs in soils [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(7): 1517-1532.
- [4] Sarah J, Rikard W, Lennart M, Erland B. Evaluation of PLE exhaustiveness for the extraction of PCBs from sediments and the influence of sediment characteristics [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 560(1-2): 94-102.
- [5] Dilip L D, Edward J A, Wang J S. A pilot-plant study for destruction of PCBs in contaminated soils using fluidized bed combustion technology [J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 84(3): 299-304.
- [6] Giuliana B, Giuseppe N, Dominga B, Giuseppe A, Achille P, Tommaso R I C. Polychlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC-ECD with dual-column and GC-HRMS [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1): 104-112.

- [7] Takashi M, Ayato K, Katsuhisa H. Development of supercritical carbon dioxide extraction with a solid phase trap for dioxins in soils and sediments[J]. *Chemosphere*, 2008,70(4):648-655.
- [8] Kazuyuki O, Masaki T, Sin-ichiro K, Nobuo T, Hideki K, Hisao M, Tadao M, Shinsuke M. Extraction of PCBs and water from river sediment using liquefied dimethyl ether as an extractant [J]. *Chemosphere*, 2010,78(9):1148-1154.
- [9] Ken L, Michael L, Merv F, Maria L. Accelerated solvent extraction (ASE) of environmental organic compounds in soils using a modified supercritical fluid extractor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003,102(1):93-104.
- [10] Yirgaalem A, Raghavan D. Polychlorinated biphenyl (PCB) recovery from spiked organic matrix using accelerated solvent extraction (ASE) and Soxhlet extraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000,80(1-3):147-157.
- [11] 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]. 环境监测管理与技术, 2008,20(6):37-39.
- [12] 俞是聃,曾子安,林达. 快速溶剂萃取、色质联机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.
- [13] 江奎,汪雨,支辛辛,杨永亮,张玲金. 加速溶剂萃取/GC-ECD 分析土壤中多氯联苯的研究[J]. 青岛大学学报:工程技术版,2006,21(1):18-22.
- [14] 佟玲,黄园英,张玲金,吴淑琪. 气相色谱-质谱法测定土壤中有机氯农药及多氯联苯[J]. 理化检验:化学分册,2009,45(7):858-861.
- [15] 王立,汪正范. 色谱分析样品处理[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [16] 刘文长,陶文靖,程丽亚,余兴,田旻,黄勤,李胜生. 超声提取-固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤中 14 种有机氯农药[J]. 岩矿测试,2009,28(6):541-544.
- [17] 佟玲,黄园英,张玲金,吴淑琪. 土壤中持久性有机污染物分析的前处理方法[J]. 岩矿测试,2008,27(2):81-86.
- [18] Jasna D, Siu C C, Sylvia H Y C. Analysis of pesticides and PCB congeners in serum by GC/MS with SPE sample cleanup [J]. *Toxicology Letters*, 2002,134(1-3):253-258.
- [19] 李庆霞,刘亚轩,陈卫明,张勤. 微波萃取-气相色谱/气相色谱-质谱法测定土壤中 18 种有机氯农药[J]. 岩矿测试,2010,29(2):118-122.
- [20] 中国地质调查局. 多目标区域地球化学调查规范(1:250000)[Z]. 2005.
- [21] US EPA Method 3540C, Sediment Extraction Procedures for PCB Analysis [S]. 2002.

## 《分析测试学报》2011 年征订启事

国内刊号: CN 44-1318/TH

邮发代号: 46-104

国际刊名代码 CODEN: FCXEXS

国际标准刊号: ISSN 1004-4957

国外代号: BM 6013

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展,本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2006 年,影响因子在全国分析学科刊物排名中列第 1 名,被引频次每年递增约 30%,稿件来源丰富,基金论文比超过 70%。近几年,本刊刊发的论文被 CA《美国化学文摘》收录率达 94%,2006 年引文频次在 CA 千种表中国部分中列第 38 名,并被国际上其他知名的数据库如日本科《技术文献速报》、俄罗斯《文摘杂志》、英国《分析文摘》(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2008 年版的化学类期刊列第 10 位;进入由全国 8000 种期刊遴选出的 500 种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”;中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计源刊;中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊);《中国科学引文数据库》来源期刊;中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊;《中国核心期刊(遴选)数据库》收录;《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊;《中国期刊网》全文收录期刊;《中国学术期刊文摘(中、英文版)》收录为源期刊等。

本刊为月刊,国内外公开发行。大 16 开,单价:12.00 元/册,全年 144 元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。

补订办法:请从邮局汇款至 广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部 (邮编 510070)

写明订户单位、详细地址、邮编、收刊人姓名及补订份数(全年或某期)。

电 话:(020)87684776 或 37656606

E-mail: fxcxsb@china.com

网 址: http://www.fxcxsb.com (可在线投稿)