

水中多氯联苯的气相色谱测定*

施梅儿 王根生 胡振元

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文介绍了水中痕量多氯联苯(PCBs)的定量测定方法——以国产多孔高分子材料(上试401或402)为富集剂的疏水性吸附法。采用乙醚作洗脱剂,分别用填充柱和毛细管柱气相色谱-电子捕获检测器检测。用碱解法和微机时间窗法排除有机氯农药的干扰。本法对PCB₃和PCB₅的最低检测浓度分别为0.02 μ g/l和0.12 μ g/l。应用本法对饮水和地面水中多氯联苯进行了检测。

多氯联苯是早已公认的全球性污染物,美国EPA列出七种多氯联苯混合物作为水中优先分析的污染物,并列为常规监测项目^[1]。我国对水中及土壤中多氯联苯的测定也已有报导^[2,3]。

对水中痕量多氯联苯的检测,首先要考虑到高效能的富集技术和气相色谱的选择性检测,此外,还要有排除有机氯农药干扰的简便措施。我们以国产疏水性吸附树脂上试401或402作为富集剂,试验了不同洗脱剂对回收率的影响。在排除有机氯农药干扰方面,碱解法虽能达到定量去除干扰的目的,但多氯联苯亦有部份损失,且操作较繁琐。利用微机处理时间窗法,在有机氯农药存在的情况下,能识别多氯联苯峰。

通过模拟水样分析,证明回收率为90%。在实样分析中,当取样量为10L时,最低检测浓度为:PCB₃ 0.02 μ g/l; PCB₅ 0.12 μ g/l。

实 验 部 份

1. 仪器及富集剂

103型气相色谱仪,配有电子捕获检测器(上海分析仪器厂)。

富集柱为带有聚四氟乙烯活塞的玻璃柱,长12cm,内径1cm,内装上试401或402吸附树脂。

上试401或402有机担体(20—40目)在脂肪抽提器中依次用乙醚、乙腈和甲醇各提取8h,处理后的富集剂浸于甲醇中保存。使用时,在装入富集柱后,用纯水清洗除去全部甲醇。

* 国家自然科学基金资助项目

2. 富集

水样一般为10L, 贮于2 L的圆形贮水瓶中, 用纯氮气加压(或高位放样)使水样以约30ml/min的流速流经富集柱, 然后用纯氮气吹气脱水, 用60ml乙醚分六次洗脱富集柱上被吸附物。合并乙醚洗脱液, 用碱性溶液萃取, 以去除酸性化合物。乙醚相用无水硫酸钠脱水, 过滤, 滤液用高纯氮吹气浓缩到100或200 μ l, 最后进行色谱测定。

3. 色谱条件

柱 I: 2% QF-1 + 1.5% OV-17/Chromosorb W HP (80—100目), 长2 m, 内径3 mm, 柱温180 $^{\circ}$ C, 电子捕获检测器, 检测室温度220 $^{\circ}$ C。载气为高纯氮, 流速40ml/min。

柱 II: OV-101 石英毛细管柱, 长25m, 内径0.25mm, 柱温180 $^{\circ}$ C。电子捕获检测器, 检测室温度230 $^{\circ}$ C。载气为高纯氮, 1.5ml/min, 分流比1:15。

定量计算: 采用外标法以峰面积计算。

结 果 与 讨 论

1. 富集方法的研究

文献〔4〕曾报导了一些富集剂对水中痕量氯酚类化合物的富集性能, 表明上试401或402吸附树脂是较为理想的富集剂, 经对PCB₃富集的初步研究, 亦具有较好的效果。

不同洗脱剂和洗脱剂用量对PCB₃回收率的影响分别见表1和表2。

表 1 不同洗脱剂对PCB₃回收率的影响

Table 1 Effect of eluants on the recovery of PCB₃

洗 脱 剂	丙 酮	甲 醇	乙 醚
使用温度 ($^{\circ}$ C)	40	25	25
用 量 (mL)	30	10	30
回 收 率 (%)	27	75	69

表 2 洗脱液用量对PCB₃回收率的影响

Table 2 Effect of Amount of eluant on the recovery of PCB₃

乙 醚 量 (mL)	PCB ₃ 加入量 (μ g)	PCB ₃ 测得量 (μ g)	回 收 率 (%)
20	4.08	2.62	64.2
30	4.08	2.83	69.3
40	4.08	3.63	88.9
50	4.08	3.77	92.4
60	4.08	3.74	91.6
70	4.08	3.96	89.1

从表1可见, 乙醚及甲醇对PCB₃洗脱都有较好回收率, 但考虑到要适应多种有机组份的洗脱, 在实际分析中仍采用乙醚。表2指出, 用40ml乙醚洗脱, 即可得到近90%的回收率, 考虑到水中其它有机污染物能同时被富集, 为保证洗脱完全, 故采用60ml乙

醚作洗脱剂。

2. 去除六六六的干扰

有机氯农药六六六广泛存在于地面水中 (ppb 级), 干扰多氯联苯的测定, 特别是 β -六六六尤为显著 (图 1, 2)。因此, 需去除其干扰, 其方案有二:

(1) 碱解法^[6] 将经富集浓缩预处理过的试样 (几百微升) 移入 200ml 烧瓶中, 加入 50ml 1M 氢氧化钾-乙醇溶液, 于回流 1h 后, 冷却至 50°C, 再加入 50ml 正己烷振荡半分钟, 冷至室温, 将试液转移到预先放入 20ml 正己烷-乙醇和 25ml 纯水的分液漏斗中, 激烈振荡半分钟, 静置分层后, 水相再用 50ml 正己烷萃取二次, 合并萃取液, 用 100ml 水洗三次, 有机相经无水硫酸钠脱水, 最后用纯氮吹气浓缩到 100 或 200 μ l, 取 1 μ l 进行气相色谱分析, 结果列于表 3。

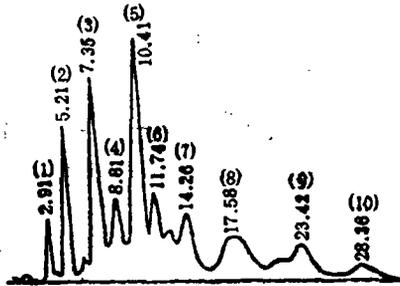


图 1 PCB₃ 气相色谱的分析
柱 I, 峰 3—峰 5 为三氯联苯

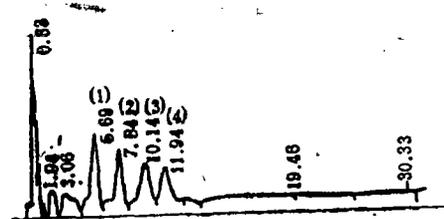


图 2 BHC 气相色谱分析
柱 I, (1) α -BHC, (2) γ -BHC,
(3) β -BHC, (4) δ -BHC

Fig.1 Chromatographic analysis of PCB₃ Fig.2 Chromatographic analysis of BHC

表 3 六六六经碱解后的去除率

Table 3 Elimination of BHC by alkali decomposition

试 样	加 入 量 (μ g)	测 得 量 (μ g)	去 除 率 (%)
α -666	26.00	1.76	93
β -666	72.70	2.63	96
γ -666	28.30	1.43	95
δ -666	42.70	0.04	99.9

表 3 表明, 用本法基本上去除干扰物 β -六六六, 但考虑到碱解法需通过多种步骤, 对 PCB₃ 会有一定的损失, 因此试验了在空白试样中加入一定量的 PCB₃ 进行回收率试验, 结果见表 4。尽管用碱解法对去除六六六的干扰很有效, 但从表 4 可看出, PCB₃ 约有 30% 要损失。

(2) 时间窗法 采用上述气相色谱条件测得 PCB₃ 主峰的保留时间和 β -六六六的保留时间相差 0.30—0.35min, 可用微机处理时间窗法, 对 β -六六六进行识别, 这样既简便了操作手续, 又提高了测定 PCB₃ 的准确度 (表 5), 得到了较好的效果。

3. 气相色谱条件研究

比较 30% SE-30/Chromosorb W HF 柱与 2% QF-1+1.5% OV-17/Chromosorb

W HP 柱对多氯联苯的分离效果, 结果表明后者较好。为避免含氯农药的干扰, 采用高效 OV-101 石英毛细管柱 (25m×0.25mm, 柱温 180°C), 得到了较好的分离效果 (图 3)。

表 4 碱解法对 PCB₃ 回收率的影响¹⁾

Table 4 Effect of alkali decomposition on the recovery of PCB₃

PCB ₃ 加入量 (μg)	碱解后测得 PCB ₃ 量 (μg)	回收率 (%)
34.0	24.8	73
34.0	24.7	73
34.0	22.0	65

1) 以图 1 中三氯联苯主峰 (峰 5) 进行计算。

表 5 时间窗法测定 PCB₃ 含量

Table 5 Determination of PCB₃ by time-window method

PCB ₃ 加入量 (ng)	β-BHC 加入量 (ng)	PCB ₃ 实测值 (ng)	
		时间窗法	非时间窗法
13.1	2.9	13.5	27.0
13.4	1.2	14.3	25.0
13.5	0.5	13.2	24.5
13.5	0.4	13.4	26.9

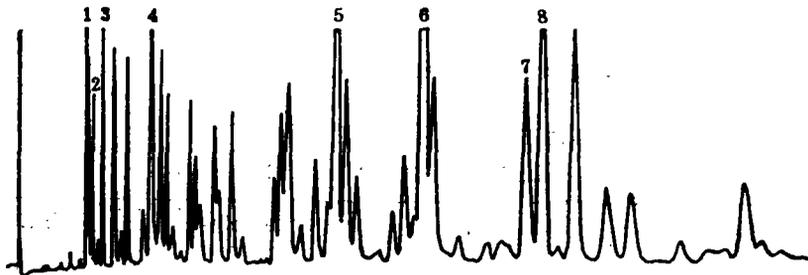


图 3 多氯联苯和含氯农药气相色谱分析

Fig. 3 Gas Chromatogram of PCBs and organochloro-pesticides

(1) α-BHC, (2) β-BHC, (3) γ-BHC, (4) 三氯联苯主峰,
(5) o,p'-DDE, (6) p,p'-DDE, (7) 五氯联苯主峰, (8) p,p'-DDD

另外, 在鉴定被测组份时, 采用双柱 (填充柱和毛细管柱) 定性, 用 GC-MS 鉴定 PCB₃ 标样中三氯联苯主峰, 以这个峰作为气相色谱定性和定量分析的依据。

4. 分析结果

(1) 标样分析 采用上述气相色谱条件, 测得 PCB₃ 最小检测量为 5.0×10^{-10} g, 最低检测浓度为 $0.02 \mu\text{g/l}$; PCB₅ 的最小检测量为 3×10^{-9} g, 最低检测浓度为 $0.12 \mu\text{g/l}$ 。

(2) 空白测定 用上述富集、色谱方法对纯水进行空白试验, 当色谱图上不出现被测组份的相应峰时, 认为空白合格。

(3) 模拟水样分析 用 1L 模拟水样 (PCB₃ 浓度为 $4.08 \mu\text{g/l}$) 经富集-洗脱-浓缩-

气相色谱分析，回收率可达90%。

(4) 实际水样分析 于1984—1985年期间，对某市四个典型取样点的自来水和源水进行了多次分析，其结果列于表6。水质受到PCB₃的污染，但未发现PCB₅。

表6 某市自来水和源水中PCB₃的测定($\mu\text{g/l}$)

Table 6 Analysis of PCB₃ in city tap water and river water

日期	含量 ($\mu\text{g/l}$)				备注
	Y-T 自来水	Y-R 源水	C-R 源水	Q-R 源水	
85/3/20	0.03	0.14	0.20	0.25	时间窗法
85/5/21	0.18	0.22	0.30	0.42	时间窗法
84/11/29	0.34	0.19	0.54	0.48	碱解法

参 考 文 献

- [1] US EPA Test Method Organochlorine Pesticides and PCBs—Method 608
 [2] 蒋可，康致泉，边雅明，1982. 环境样品中多氯联苯残留物的色谱/质谱定量测定. 环境科学学报，2 (1) :85
 [3] 李玉瑞，徐学仁，马永安，1985. 用树脂富集-气相色谱法测定海水中多氯联苯. 海洋环境科学，4 (3):56
 [4] 施梅儿，陶凤群，胡振元等，1986. 水中痕量氯酚类化合物的气相色谱分析中的预富集技术. 色谱，4 (3) : 163
 [5] Method for Determination of Polychlorinated Biphenyl in Industrial Waste Water. JIS K 0093-1974

1987年10月29日收到。

DETERMINATION OF POLYCHLOROBIPHENYLS IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY

Shi Meier Wang Gengkeng Hu Zhenyuan
 (Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A simple method is described for the quantitative determination of polychlorobiphenyls (PCBs) in city tap water and river water. Enrichment was used instead of solvent extraction, for which a porous material SS-401 (or SS-402), commercially available in China, was chosen as an enrichment sorbent and ethyl ether as an eluant. The eluate was analysed either by packed column or capillary column GC equipped with a ECD detector. The interference of organochlorine pesticides was eliminated by alkali decomposition or by time-window calculation with a microprocessor. The minimum detectable concentrations of PCB₃ and PCB₅ were found to be 0.02 $\mu\text{g/l}$ and 0.12 $\mu\text{g/l}$, respectively.

This method has been applied to the determination of PCBs present in city tap water and river water.