

多级硅胶/氧化铝柱和 GC/MS 法测定 焚烧炉固体排放物中的痕量 PCBs *

李灵军 陈宇东 周祎鹏** 吴季茂** 蒋 可***

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

本文采用多段硅胶柱与碱性氧化铝柱提取纯化焚烧炉烟灰和炉灰中残留的多氯联苯 (PCBs), 用 ^{13}C 标记物测定了回收率, 比较了固体样品的索氏提取法和柱直接提取法, 结果表明: 柱提取方法是一种快速有效测定固体废物中 PCBs 的方法. 应用 HRGC/MS 及 GC/ECD 定量测定了焚烧炉固体排放物中 PCBs 总残留量及同系物含量.

关键词: 多级硅胶柱, 焚烧, 固体排放物, 多氯联苯测定

由于多氯联苯 (PCBs) 污染的广泛性、残留的持久性以及生物链富集对人体潜在的危害性, 目前国外对含 PCBs 材料的处置方法主要有填埋、焚烧、化学降解及微生物处理等手段^[1], 其中焚烧处理被认为是一种较为彻底的处理方法. 固体排放物的提取主要采用经典的索氏提取法, 也有采用超临界萃取法^[2]. Smith 等^[3]首次介绍了采用多段酸碱硅胶柱、氧化铝柱等柱层析法提纯分离固体样品中的 PCBs 及二恶英类化合物. 此法亦被美国和加拿大的有关标准分析法^[4,5]所采用. 目前国内仍较多采用索氏提取、碱解、硫酸净化及硅胶柱净化^[6,7]等前处理步骤分步操作, 尚未见到用多级酸碱硅胶柱提纯固体样品中 PCBs 的文献报道.

本文着重研究了多级酸碱硅胶柱分离提取纯化固体样品中 PCBs 的回收率、灵敏度及柱洗脱条件等. ^{13}C 同位素标记内标法测定三至十氯联苯混合内标的回收率在 80—121% 之间, 并用毛细管色谱/质谱 (HRGC/MS) 同位素稀释法测定了焚烧炉烟灰中的多氯联苯同系物. 由于多级硅胶柱层析法具有省时、安全、便于程序化操作等优点, 本文也研究了未经索氏提取, 直接将样品置于多段硅胶柱进行提取的方法, 关用此法测定了一个炉灰样品中残留的 PCBs.

实 验 部 分

1. 试剂、标样及焚烧炉烟灰和炉灰

石油醚 (分析纯); 重蒸 (五二九五二厂); 二氯甲烷 (分析纯); 重蒸 (北京化工

* 国家“八五”科技攻关项目; ** 北京工业大学; *** 通讯联系人

厂);氧化铝(碱性):层析用,100—200目(上海五四化学试剂厂),用50%CH₂Cl₂/50%石油醚在 Soxhlet 提取器中回流24h,在茂福炉内600℃烘烤24h;硅胶:层析用,100—200目(河北省阳原生化实验厂),将350g 硅胶置于大口玻璃柱内依次用石油醚和二氯甲烷淋洗,于50℃下烘干,然后在225℃下烘烤4h.

1[#]PCB 国产商品多氯联苯标样(中国科学院生态环境研究中心提供);¹³C₁₂标记多氯联苯混合标样(加拿大环保局提供).

焚烧炉烟灰和炉灰样品由沈阳环境科学研究所提供.

2. 多段硅胶柱的制备^[3,5,8]

酸性硅胶(含44%浓硫酸的硅胶):于100g 硅胶内加入78.6g 浓硫酸,振摇混合均匀,平衡2—3h.

碱性硅胶(含33% 1mol·l⁻¹NaOH 的硅胶):于50g 硅胶内加入24.6ml 1mol·l⁻¹NaOH 溶液,振摇混合均匀,平衡2—3h.

含10% AgNO₃(重量比)的硅胶:于21.6ml 蒸馏水中溶解5.6g AgNO₃,将配好的AgNO₃溶液加入50g 硅胶中振摇使均匀,于30℃下烘烤5h,然后逐渐升温至120℃过夜,冷却至室温后避光保存.

装柱方法:在层析柱(长25cm,内径1.5cm)底部填充玻璃纤维棉之后,自下而上依次装1.5gAgNO₃/硅胶、1g 硅胶、2g 碱性硅胶、1g 硅胶、4g 酸性硅胶、2g 硅胶以及1—2cm 厚的无水硫酸钠.多段硅胶柱的示意图见图1.

3. 样品提取和纯化

方法1:将一定量的固体样品碾碎过筛成均匀颗粒,在 Soxhlet 提取器中用1:1:1的甲苯、石油醚、二氯甲烷混合溶剂提取24h.提取液浓缩浓缩至1—2ml 后加入多段硅胶柱,用50ml 含3% CH₂Cl₂的石油醚洗脱,洗脱液浓缩至1—2ml 后,加入一根填充5g 碱性Al₂O₃的吸附柱(长300mm,内径10mm),先用20ml 石油醚淋洗,弃去流出液,再用50ml 2%CH₂Cl₂/98%石油醚混合溶剂洗脱,收集于烧杯内做 GC 测定.

PCBs 焚烧烟灰样品中加入2ng·μl⁻¹ ¹³C-2,4,4'-T₃CB,¹³C-2,2',3,4',5,5'-T₄CB,¹³C-2,3',4,4',5-P₅CB,¹³C-2,2',4,4',5,5'-H₆CB,¹³C-2,2',3,4,4',5,5'-H₇CB,¹³C-2,2',3,3',5,5',6,6'-O₆CB,

¹³C-2,2',3,3',4,5,5',6,6'-N₅CB及¹³C-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-D₁₀CB 混合内标,样品在索氏提取器中提取16h,提取液通过多段酸碱硅胶层析柱及碱性氧化铝柱,将 PCBs 洗脱液浓缩至近干,加入50μl 4ng·μl⁻¹ ¹³C₁₂-2,2',4,5,5'-P₅CB (IUPAC 编号 CB101) 回收率标样,再加异辛烷溶剂使样品液定容至500μl,GC/MS 分析测定.

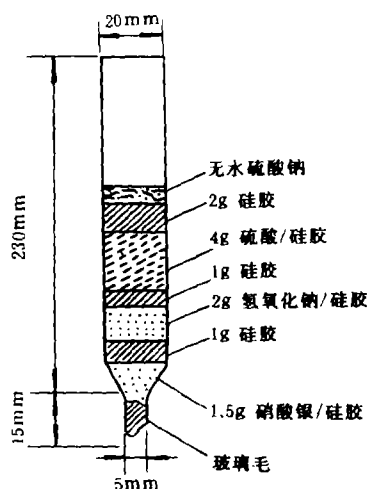


图1 多段酸碱硅胶柱示意图

Fig. 1 Acid/base silica column

方法 2: 直接将碾碎过筛后的均匀后固体颗粒样品与硫酸钠混合均匀的样品放在制备好的多级酸碱碱胶柱上, 用 50ml 含 3% CH_2Cl_2 的石油醚洗脱, 洗脱液浓缩后过碱性 Al_2O_3 柱 (如方法 1 所述)。

4. 空白实验

系统空白实验中, 证实了空白中不含任何干扰 PCBs 定性分析和定量测定的杂质峰。检测下限为 0.01—0.02 $\text{ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ 。

5. PCBs 的气相色谱/电子捕获鉴定 (GC/ECD) 及 HRGC/MS 测定

HP5890 型气相色谱仪, ^{63}Ni 电子捕获检测器, GC 操作条件:

(1) Hp-大口径短毛细管柱: 长 5m, 内径 0.53mm. 柱温 180℃. 保持 3min, 然后以 3℃·min⁻¹ 升温至 220℃, 保持 5min. 进样器温度: 240℃.

(2) DB-5 毛细管柱: 长 30m, 内径 0.25mm. 90℃ 保持 2min, 以 15℃·min⁻¹ 速率升温至 180℃, 然后以 3℃·min⁻¹ 速率升温至 240℃, 再以 10℃·min⁻¹ 升温至 285℃, 保持 10min.

质谱计: HP5970 GC/MS, EI (35eV).

结 果 与 讨 论

1. 多段硅胶柱层析提纯方法的研究

将预先处理过的不同性质的硅胶吸附剂装填于同一根柱子中, 可以同时完成样品提取、去除酸性及强极性干扰物, 避免了通常样品前处理所需进行的繁琐手工操作如酸碱分解样品、多次液液分配、索氏提取或凝胶柱等等. 这种将多步富集手段有效地集中为一步连续操作的方法, 除节省样品前处理时间外, 还可提高样品回收率及测定结果的准确性, 减少了实验操作人员对毒性 PCBs 的接触, 并且有可能与其它吸附柱层析提纯步骤构成自动化、程序化操作^[9], 便于进行质量控制.

样品通过强碱性吸附硅胶时, 可去除一些酸性干扰物. 而接下来的强酸性硅胶吸附剂可强烈吸附包括多环芳烃 (PAHs) 在内的许多干扰化合物^[9]. Smith 等^[3]发现, 这种酸性硅胶可有效地吸附具有 2—4 个苯环的 PAHs. 由于多环芳烃在氧化铝柱层析洗脱条件下也容易随 PCBs 一同被洗脱下来, 所以在 Al_2O_3 柱分离提取前先用多级硅胶柱处理是至关重要的. 此外, 酸性硅胶吸附剂还可以通过脱水、氧化及酸催化缩合反应等去除大量干扰物, PCBs 由于其耐酸耐碱的高度稳定性而不易受到破坏. 中性硅胶可去除一般的有机大分子干扰物. 最后一段 AgNO_3 /硅胶柱则可有效地去除一些含硫化合物及 DDE 等干扰物.

2. 方法回收率的研究及定量计算

^{13}C -同位素标记的内标混合物回收率值以 GC/MS 测定前加入的 CB101 回收率标样为基准计算. 其回收率值分别为: Cl_3 -PCB 121%; Cl_4 -PCB 88%; Cl_5 -PCB 108%; Cl_6 -PCB 80%; Cl_7 -PCB 87%; Cl_8 -84%; Cl_{10} -PCB 88%. ^{13}C 同位素标记的三至十氯联苯标样的 HRGC/MS 质量色谱图如图 2 所示.

采用上述前处理方法对烟灰样品中 PCBs 分离测定的总离子流色谱图和部分离子的质量色谱图如图 3 和图 4 所示. GC/MS 定量 PCBs 各同系物时采用特征离子质量色谱法.

烟灰样品中残留的三氯至十氯联苯同系物含量详见表 1.

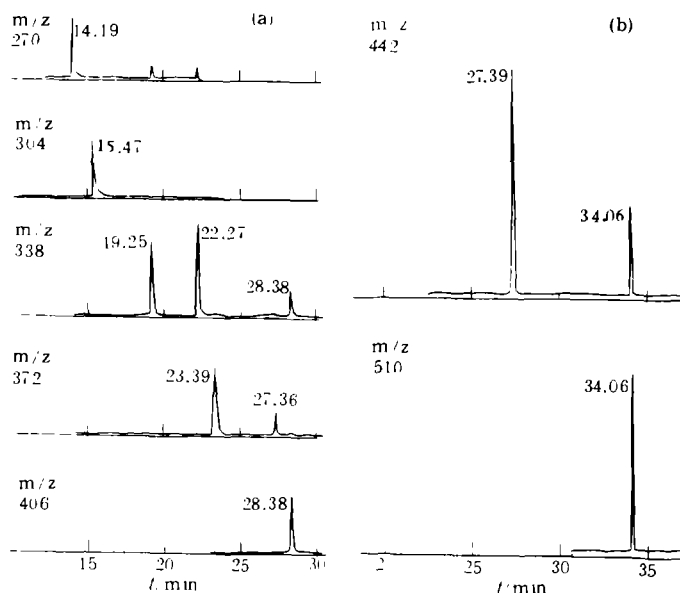


图 2 ^{13}C 同位素标记的多氯联苯标样 GC/MS 质量色谱图

(a) 三至七氯联苯标样, (b) 八氯和十氯联苯标样

Fig. 2 GC/MS mass chromatograms for ^{13}C -labelled chlorobiphenyl standards

(a) tri- through hepta-chlorobiphenyls, (b) octa- and deca-chlorobiphenyls

表 1 PCBs 焚烧烟灰样品中 PCBs 同系物和总残留量的测定

Table 1 Determination of PCBs homologues and total residual content in stack ash samples from PCBs incinerator

PCB 同系物	特征离子 质荷比	^{13}C 内标离子 质荷比	烟灰样品中 PCBs 浓度 *	PCB 同系物	特征离子 质荷比	^{13}C 内标离子 质荷比	烟灰样品中 PCBs 浓度 *
$\text{Cl}_3\text{-PCB}$	256	270	29. 3	$\text{Cl}_7\text{-PCB}$	394	406	0. 55
$\text{Cl}_4\text{-PCB}$	292	304	17. 2	$\text{Cl}_8\text{-PCB}$	430	442	0. 23
$\text{Cl}_5\text{-PCB}$	326	338	1. 93	$\text{Cl}_9\text{-PCB}$	464	476	0. 24
$\text{Cl}_6\text{-PCB}$	360	372	1. 22	$\text{Cl}_{10}\text{-PCB}$	498	510	0. 65
PCB 总量							51. 4

* 浓度单位: $\times 10^{-6} \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3. 多段硅胶柱洗脱溶剂极性和洗脱体积的确定

根据有机化合物层析分离极性相似相溶的原理, 分别利用石油醚、含 3% CH_2Cl_2 的石油醚作洗脱溶剂, 并试验不同洗脱体积 (50ml, 100ml, 150ml) PCB 标样回收率, 结果表明, 用 50ml (5—6 倍柱体积) 含 3% CH_2Cl_2 的石油醚洗脱溶剂可将 PCBs 完全洗脱下来.

4. 碱性氧化铝柱洗脱溶剂极性的确定

加入一定量 $1^{\#}$ PCB 标样于碱性 Al_2O_3 柱上, 然后用不同极性的混合溶剂洗脱测定其回收率. 实验结果表明, 对于碱性 Al_2O_3 柱, 采用含有 2% CH_2Cl_2 的石油醚溶剂 (体积比) 可将吸附于柱上的 PCBs 基本洗脱下来, 回收率达 97—98%. 此外, 采用含 3% 水的碱性 Al_2O_3 柱, 石油醚作洗脱剂, PCB 回收率可达 94%^[10].

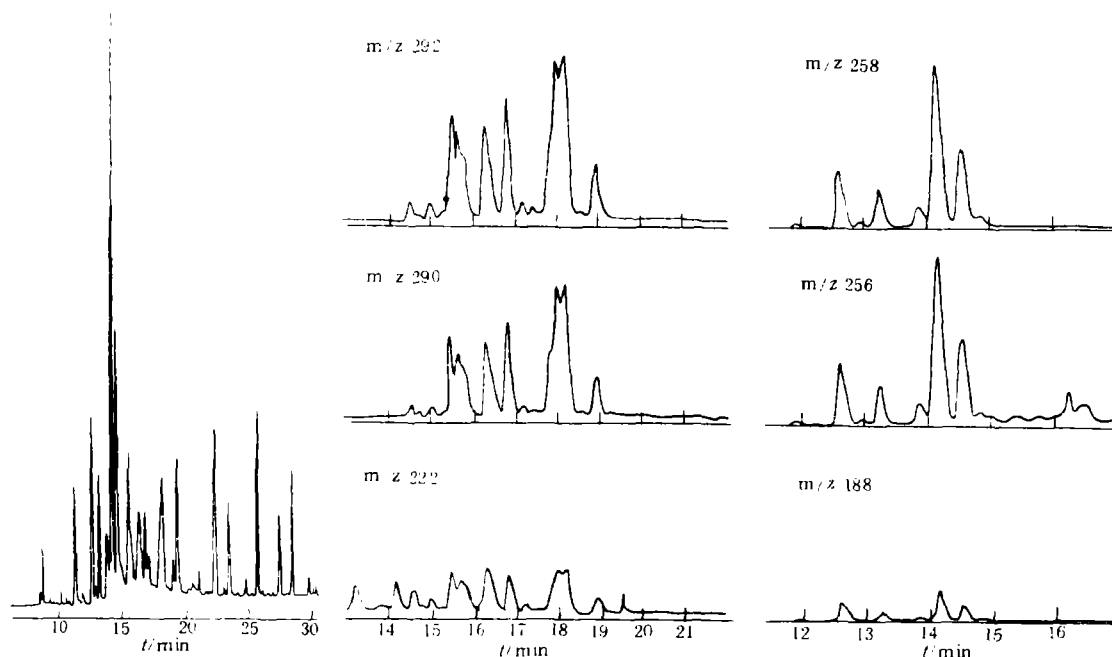


图 3 焚烧烟灰样品中 PCBs 提取物的 GC/MS 总离子流色谱图

Fig. 3 GC/MS TIC chromatogram of PCBs extract from the incinerator stack ash sample

图 4 烟灰样品中 PCBs 的部分离子质量色谱图
(左) 三氯联苯 (trichlorobiphenyl),
(右) 四氯联苯 (tetrachlorobiphenyl)

Fig. 4 Selected ion chromatograms for PCBs in stack ash sample

5. 直接将样品置于多级硅胶柱上提取

在对环境样品进行提纯净化的过程中, 柱层析的方法与经典的索氏提取法相比, 因为具有节省提取时间、便于实现程序化操作等优点而受到青睐. 我们试验了直接将样品置于多段硅胶柱上使固体样品前处理简化的方法.

5.1 方法回收率及炉渣样品的测定

在炉渣样品中加入 $1^{\#}$ PCB 标样, 用索氏提取后再进行柱层析及固体样品直接在多段硅胶柱提取和前处理, 两种方法的回收率分别为 86.3% 和 90.1%. 结果说明, 直接将样品加到多段硅胶柱上处理, 把提取和纯化有机地结合起来, 提取回收率已能满足环境分析的要求, 而且大大缩短了样品前处理的时间.

炉灰样品经索氏提取和多级柱, 以及未经索氏提取直接经多段硅胶柱处理后的 GC/

ECD 结果见图 5, 它们的峰形基本上一致, 外标法计算出的 PCBs 含量分别为 6.1 和 5.7 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可见本方法能满足环境监测的要求。

5.2 土壤样品方法的回收率及灵敏度

土壤风干、碾碎, 过筛后取均匀颗粒, 加入一定量 $1^{\#}$ PCB 标样后混合均匀, 比较了加标土样直接在多段硅胶柱上提取分离和采取经典的索氏提取回流方法, PCB 标样的回收率前者为 88%, 后者为 92%, 证明了直接过柱提取方法的可行性, 此方法的灵敏度可达 $1\mu\text{g} \cdot \text{ng}^{-1}$, 所以本方法除了可用于从焚烧排放固体废物中提取 PCBs 外, 也可用于土壤中残留 PCBs 的提取。

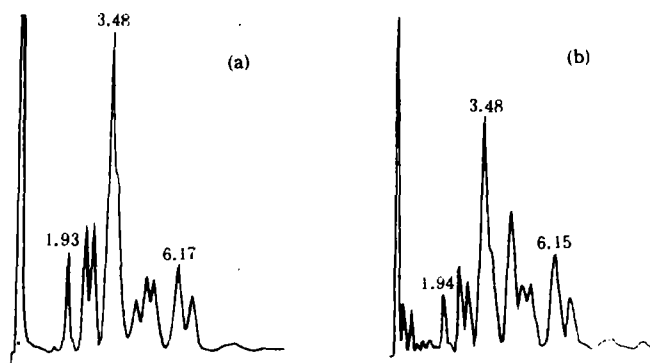


图 5 PCBs 焚烧炉灰样品 GC/ECD 色谱图

(a) 经索氏提取后柱层析; (b) 直接经多级硅胶柱提取

Fig. 5 GC/ECD chromatograms for solid waste sample from PCBs incinerator

(a) Acid/base column clean-up after Soxhlet extraction

(b) Direct acid/base silica column extraction

结 论

采用经典索氏提取法与多级酸碱硅胶/碱性氧化铝柱层析相联结是测定固体样品中残留 PCBs 的有效前处理方法, 在环境监测中已获得广泛应用. 焚烧炉烟灰样品已经用 ^{13}C 同位素内标 HRGC/MS 方法测定了 PCB 同系物的含量. 固体样品直接在柱上提取 PCBs 也可获得满意的结果, 焚烧炉灰样品中残留 PCBs 总量已被测定。

感谢沈阳环境科学研究所帮助采集样品。

参 考 文 献

- [1] 蒋可, 1983. PCB 污染及其治理. 环境污染与防治, 4: 16
- [2] Holst C V et al., Supercritical Fluid Extraction of PCDD/Fs from Soil Samples. *Dioxin*, 91: 164
- [3] Smith L M, Stalling D L, Johnson J L, 1984. Determination of Part-per-Trillion Levels of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Environmental Samples. *Anal. Chem.*, 56: 1830

- [4] U S EPA. ,1990. EPA Method 1613: Tetra- through Octa- Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. Revision A
- [5] Environment Canada. 1992. Reference Method for the Determination of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) in Pulp and Paper Mill Effluents. Report EPS1-RM.19 : 13
- [6] 刘庆余,王菊先,齐英等. 1990. 氯代苯类化合物在土壤中的微生物降解. 环境化学, 9(2) : 6
- [7] 李艳红. 1992. 气相色谱法分析土壤中的多氯联苯. 环境科学丛刊, 13(5) : 43
- [8] Orazio C, Meadows J, Kapila S et al. ,1989. Simple Clean-up Procedures for Determination of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin and Polychlorinated Dibenzofurans in Waste Oil, Soil and Biological Tissue Samples. *Chemosphere*, 18(1-6) : 69
- [9] Stalling D L, Petty J D, Smith L M et al. ,1980. Environmental Health Chemistry — The Chemistry of Environmental Agents as Potential Human Hazards. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI. 117
- [10] 李灵军,吴季茂,陈宇东等. 1993. 变压器油中多氯联苯的测定. 环境科学, 14(3) : 69

1994年7月21日收到.

DETERMINATION OF RESIDUAL PCBs IN THE SOLID WASTES OF INCINERATOR

Li Lingjun Chen Yudong Zhou Yipeng Wu Jimao Jiang Ke

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Acid/base silica column and basic alumina column cleanups are applied to the extraction and purification of residual polychlorinated biphenyls (PCBs) in the solid wastes of incinerator. Recoveries of ^{13}C -labelled PCBs surrogates were determined and the comparison was made between methods of Soxhlet extraction and column extraction. This method is proved to be effective and convenient for the extraction of PCBs from solid waste samples. In addition, the content of PCB homologues in the stack ash were determined by high resolution gas chromatography and mass spectrometry (HRGC/MS).

Keywords: acid/base silica column, incineration, determination of PCBs.