

SPE-GC-MS 方法分析城市生活污水中多氯联苯的研究

孔祥吉^{1,2}, 李冬³, 张杰^{1,3}, 张雪梅⁴, 李克斌⁵

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150036; 2. 水污染控制与流域生态保护中心 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042; 3. 水质科学与水环境恢复重点实验室 北京工业大学, 北京 100124; 4. 黑龙江省计量检定测试院, 哈尔滨 150036; 5. 北京天恒房地产股份有限公司, 北京 100037)

摘 要: 要得到城市生活污水中多氯联苯的准确含量, 必须选择合适的前处理方法. 采用 C₁₈ 固相萃取柱富集生活污水中的 PCBs, 选择最佳用量为 10 mL 的组合萃取剂丙酮 + 正己烷 (体积比为 1:1) 进行萃取, 结合浓硫酸洗涤、硅胶柱层析净化和无水硫酸钠干燥的方式深度提取 PCBs; 以 EPA 推荐的 7 种 PCBs 为外标物, 采用 GC-MS 法对样品中的 PCBs 进行定性和定量分析. 结果表明: 城市生活污水中 7 种 PCBs 总量为 27.75 ng/L. 分析方法的相对标准偏差为 1.6% ~ 8.8%, 回收率为 84% ~ 103%, 检测限达到 0.014 μg/L.

关键词: 污水; 多氯联苯; 固相萃取; 萃取剂; GC-MS

中图分类号: TU 992.3

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2009)08-1084-06

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, 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^[1-2].

要准确分析城市污水中的 PCBs 含量, 必须选择合适的分离净化方法. 传统的液液萃取(LLE)法要求的设备简单, 操作快速, 分离效果较好, Moret 等^[3]采用液液萃取和弗罗里土层析净化, 气质联用(GC-MS)测定环境水样中 49 种多氯联苯, 获得较高的回收率. 但 LLE 法同时具有操作强度大、耗时、消耗溶剂量大的缺点, 并且萃取过程中易发生乳化现象, 所用的溶剂易挥发、易燃, 并具有一定的毒性, 故在实际应用中受到限制; 近年来出现了加压溶剂萃取、微波萃取等新的提取技术^[4-7], 但技术仍有待完善. 固相萃取(SPE)技术具有有机溶剂使用量少、分离效率高、简单快速、重复性好等优点, 逐渐取代了传统的方法, 在环境内分泌干扰物分析中得到了广泛的应用^[8-9], 美国环境保护署(EPA)在 1995 年建立了 SPE-GC-MS 富集测定饮用水中有机氯化物的方法, 然而, 欲将 PCBs 从成份复杂的生活污水中提取净化出来, 需要在该方法的基础上进行优化. 因此, 本研究主要采用 SPE 方法萃取城市污水中的 PCBs, 同时结合浓硫酸洗涤和硅胶层析净化的方式对萃取后的有机相进行深度净化, 并重点考察了固相萃取过程中洗脱剂组成及其用量对 PCBs 分析结果的影响; 采用 GC-MS 分析 PCBs 的含量, 以平行样测定, 回收率测定保证分析方法的准确度和精确度, 最终建立起一种适合城市污水中痕量 PCBs 分离分析的方法.

1 试验材料和与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS-QP5050A), 日本岛津公司制造; 固相萃取装置, 美国 J. T. Baker 公司制造; N-1001S-WA 旋转蒸发仪, 日本东京理化公司生产; 层析干燥柱, 哈尔滨市化玻仪器公司.

收稿日期: 2008-01-07.

基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2006AA062308).

作者简介: 孔祥吉(1979—), 男, 黑龙江宾人, 助理研究员.

通讯作者: 李冬(1976—), 女, 辽宁丹东人, 副教授.

1.1.2 试剂与材料

甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮均为色谱纯,美国 J. T. baker 公司生产;超纯水, MilliQ 纯水仪制备;盐酸、浓硫酸均为分析纯,天津博迪亚试剂公司生产;无水硫酸钠,分析纯,天津瑞金特试剂公司生产,用前于马弗炉 400 °C 下焙烧 4 h;硅胶(100~200 目),分析纯,青岛硅胶厂生产,临用前二氯甲烷抽提 24 h,室温下干燥,130 °C 左右活化 16 h 后密封保存. 分析纯铜丝,用前依次用纯水、丙酮洗涤. 所有玻璃仪器用前均用丙酮润洗. 玻璃纤维滤膜(孔径 $\leq 1 \mu\text{m}$),天津滨海三丰环境监测材料厂生产,用前于 500 °C 下焙烧 2 h.

PCBs(PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153, PCB180)的异辛烷标准溶液(单体质量浓度均为 200 ng/mL)由国家标准样品研究中心提供.

1.2 操作步骤

1.2.1 样品采集与保存

采集哈尔滨市某生活污水处理厂进水水样于棕色瓶中,用盐酸调节水样的 $\text{pH} \leq 2$,于 4 °C 下冰箱内暗处保存.

1.2.2 样品的预处理

选择 2 种组合萃取剂:① 体积比为 1:1 的乙酸乙酯-二氯甲烷;② 体积比为 1:1 正己烷-丙酮,采用模拟水样考察洗脱剂种类及用量对 PCBs 质量浓度测定结果的影响.

C_{18} 小柱活化:参照 EPA 方法 525.2^[10],采用乙酸乙酯+二氯甲烷+甲醇(5 mL:5 mL:10 mL)对 C_{18} 小柱进行活化(或采用正己烷+甲醇(5 mL:5 mL)活化小柱),然后以 10 mL 超纯水润洗 C_{18} 小柱,在超纯水低于柱顶之前抽入水样.

样品富集:用容量瓶量取经玻璃纤维滤膜滤后水样 1 L,使水样在 2 h 内滤过 C_{18} 萃取柱,待水样全部滤过后,再通氮气 10 min 以使萃取柱中水分充分流出;

样品洗脱:先用洗脱剂润洗容量瓶,将润洗液洗提固相萃取小柱,流出液收集到收集管中.

有机相的净化:转移有机相到 50 mL 分液漏斗中,分 3 次加入浓硫酸 15 mL,第 1 次振荡洗涤有机层至无色,后 2 次充分振荡洗涤有机层 2 min(去除污水中存在的硫化物对测定结果的干扰,减少硅胶层析柱负担). 合并有机层,再经过硅胶填充柱(填充高度 5~10 cm)层析净化和无水硫酸钠小柱(5~7 g 的无水硫酸钠)脱水;干燥后的有机相于旋转蒸发器中浓缩至 0.5 mL,氮气吹脱近干,加入 0.5 mL 萃取剂将有机残留物洗下,于样品瓶中定容至 1 mL,待 GC-MS 分析.

1.3 GC-MS 分析

1.3.1 色谱条件

毛细管色谱柱 DB1(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气:高纯氮;柱流速:1.5 mL/min;检测器:质谱检测器;进样口温度:270 °C,进样口柱压:80.3 kPa;进样方式:分流进样,分流比为 10:1,进样量 1 μL ;柱温采用程序升温:初始温度 35 °C(保持 2.00 min),以 10 °C/min 速度升至 160 °C,再以 20 °C/min 速度升至 290 °C(保持 4 min).

1.3.2 质谱条件

质量范围:35~400;电离方式:EI;电子能源:70 eV;接口温度:280 °C;离子阱温度:230 °C.

1.3.3 目标物的定性及定量分析

将有机物在质谱中的特征碎片峰同质谱系统的 NIST5.0 数据库中标准信息相对照,并结合色谱保留时间对 PCBs 单体定性.

采用外标法定量:将各 PCBs 单体标准物的特征碎片峰响应值同其质量浓度相对应,绘制系列质量浓度下的标准曲线,结合实际样品中 PCBs 单体的特征峰响应值计算样品中 PCBs 的含量.

2 结果和讨论

2.1 PCBs 标准样品的分析结果

PCBs 标准物质的色谱图如图 1 所示, 在所选的色质条件下, 7 种 PCBs 单体能得到很好的分离. 以标准物质溶液为母液、正己烷作溶剂配制 PCBs 系列标准溶液, 在选定的条件下进行分析, 建立质量浓度分析的工作曲线, 结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出, 在所选的 GC-MS 条件下, 系列 PCBs 的标准溶液质量浓度测定结果具有良好的线性, 可作为实际样品定量分析的工作曲线.

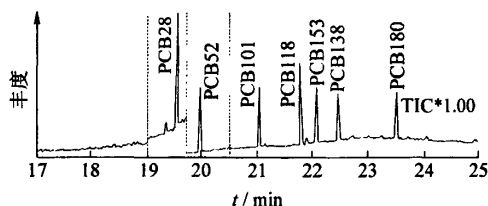


图 1 7 种 PCBs 混标的色谱图

Fig. 1 The chromatogram of seven PCBs congeners references at mono-concentration

表 1 PCBs 质量浓度分析的线性方程及相关系数

Table 1 The calibration curve and correlation coefficient for quantification of 7 PCBs congeners with GC-MS

PCBs 单体名称	保留时间/min	定量碎片 (m/z)	标准曲线方程和相关系数 r^2
PCB28	19.541	256	$y = 5417.8x + 291.63; r^2 = 0.9992$
PCB52	19.982	292	$y = 3595.4x + 1061.7; r^2 = 0.9998$
PCB101	21.029	326	$y = 4722.4x + 1456.1; r^2 = 0.9995$
PCB118	21.809	326	$y = 5157.1x + 916.38; r^2 = 0.9993$
PCB153	22.075	360	$y = 5170.8x + 1641.2; r^2 = 0.9996$
PCB138	22.461	360	$y = 6324.85x + 136.5; r^2 = 0.9998$
PCB180	23.507	394	$y = 7005.2x + 917.04; r^2 = 0.9996$

注: PCBs 系列标准样品中各单体的质量浓度均为 0.2~200 $\mu\text{g/L}$; x : 质量浓度; y : 响应值

2.2 萃取溶剂对样品中 PCBs 分析结果的影响

本研究在固相萃取操作中对比了萃取剂因素对萃取效率的影响: ①1:1 的乙酸乙酯-二氯甲烷; ②1:1 正己烷-丙酮. 丙酮是极性溶剂, 正己烷是非极性溶剂, 且二者可混溶, 两者组合适合不同极性化合物的洗脱; 二氯甲烷是广泛使用的溶剂, 对极性、非极性化合物都有很好的溶解能力, 乙酸乙酯是极性较弱的溶剂, 适合弱极性化合物的洗脱, 二者组合也具有较好的萃取效果. 因为污水中有机物的成分较复杂, 对于痕量的 PCBs, 较少的萃取剂不足以将其从柱上洗脱出来, 而洗脱剂用量过多, 又增加了后续洗涤及净化操作的负担, 并可能增加目标物转移过程中的损失, 反而会降低富集的效率, 故选择每组萃取剂的用量为 4、7、10、15 mL, 比较组合萃取剂对 PCBs 萃取效率的影响, 结果如图 2 所示.

由图 2(a)、(b) 可看出, 获得最佳 PCBs 测定结果的萃取剂用量均为 10 mL, 由图 2(c) 可看出, 萃取剂种类对 PCB28 分析结果的影响较小, 对 PCB101 分析结果的影响较明显. 总体上, 丙酮 + 正己烷对 PCBs 富集的效果更好一些, 所以选择组合萃取剂 10 mL 丙酮 + 正己烷作为固相萃取的最佳洗脱条件进行实际样品的前处理.

2.3 分析方法的精密度和准确度

取 1 L 纯水, 加入 0.2 mL 质量浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 的 PCBs 混合标准溶液, 经 6 次平行试验测定, 计算方法的相对标准偏差和回收率, 并以信噪比为 3 确定分析的最低检测限, 结果如表 3 所示.

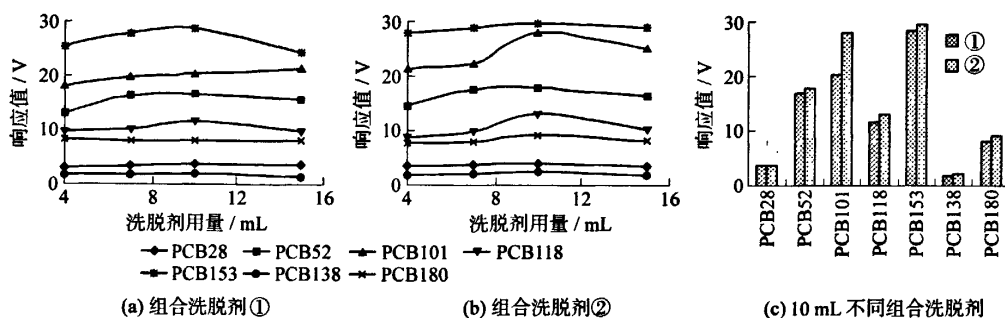


图 2 洗脱剂因素对 PCBs 质量浓度测定的影响

Fig. 2 Affection of elution solvent on the determination of PCBs

表 3 分析方法的准确度和精密度

Table 3 The accuracy and precision of the analysis method

项目	PCBs 同族体						
	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180
RSD/%	1.6	5.2	6.5	6.2	4.3	3.6	8.8
Rs/%	92	94	103	97	88	84	90
DL/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.032	0.045	0.024	0.027	0.016	0.034	0.014

注: RSD 为相对标准偏差; Rs 为回收率; DL 为方法的检测限。

由表 3 能看出, 采用该前处理方法分离污水中的 7 种 PCBs, 分析得到的回收率在 84%~103%, 结果比较令人满意。相对标准偏差在 1.6%~8.8%, 最低检测限在 0.014~0.045 $\mu\text{g}/\text{L}$, 同谢武明等^[11]采用 LLE 法分析污水中的 PCBs 相比, 本方法同样具有较高的回收率, 且相对标准偏差更低, 满足痕量 PCBs 分析的要求。

2.4 污水样品中 PCBs 的测定结果

在最佳萃取剂条件下对采集的污水样品进行前处理, 经过 GC-MS 测定, 确定污水样品中 7 种 PCBs 单体均存在, 经过 3 次平行测定, 得到水样中各 PCBs 单体的平均质量浓度, 如表 4 所示。

表 4 污水样品中 PCBs 的含量

Table 4 The concentrations of PCBs in the sewage samples

PCBs	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180
C/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	9.2	4.73	4.81	3.89	1.74	1.22	2.16
RSD/%	1.6	1.8	3.6	5.6	3.8	7.6	11.2

注: C 为实际污水样品中 PCBs 的平均质量浓度。

从表 4 可知, 由于各 PCBs 单体物化性质的差别, 其在污水中的质量浓度有较大的差别: 随着 PCBs 分子中氯取代个数的增加, PCBs 单体在污水中的质量浓度呈现下降的趋势。同时, 对于含量越低的 PCB 单体, 分析的相对标准偏差相对越大。并由表 4 可知, 城市生活污水中 EPA 推荐监测的 7 种 PCBs 的总量水平为 27.75 ng/L 。

3 结束语

环境中 PCBs 污染状况已成为全球性普遍关注的问题^[12-13], 城市生活污水中 PCBs 的检测具有现实意义。将固相萃取技术和酸洗, 层析分离以及脱水方法相结合, 有效地排除了 PCBs 的 GC-MS 分析过程中

有机杂质的干扰,通过对萃取剂及其用量研究得出最佳的萃取剂为丙酮+正己烷,用量为 10 mL. 采用优化的 SPE 前处理条件及 GC-MS 测试条件,测得污水中 7 种 PCBs 同族体均存在,且总量在 27.75 ng/L. 通过空白加标试验,确定了本分析方法的相对标准偏差在 1.6%~8.8%,回收率在 84%~103%,本方法分析 PCBs 的检测限在 0.014~0.045 $\mu\text{g/L}$;与 LLE-GC-MS 法萃取分析城市污水中的 PCBs 相比,本方法同样具有较高的回收率,并且检测限更低,分析方法的相对标准偏差也满足要求,且节省溶剂^[14-16],操作方法更加简单,分析结果比较令人满意. 因此,对于生活污水品中痕量 PCBs 的分析,本方法可靠易行.

参考文献:

- [1] 周传光,徐恒志,马永安,等. 毛细管 GC-ECD 测定环境样品中的 PCBs[J]. 海洋环境科学, 2000, 19(4): 57-61.
ZHOU Chuan-guang, XU Heng-zhi, MA Yong-an, et al. Determination of PCBs in environmental samples with capillary GC-ECD[J]. Marine Environmental Science, 2000, 19(4): 57-61. (in Chinese)
- [2] 申荣艳,骆永明,章钢娅,等. 长江三角洲地区城市污泥中多氯联苯和有机氯农药含量与组分研究[J]. 土壤, 2006, 38(5): 539-546.
SHEN Rong-yan, LUO Yong-ming, ZHANG Gang-ya, et al. PCBs and OCPs in municipal sludges from Yangtze River delta area[J]. Soils, 2006, 38(5): 539-546. (in Chinese)
- [3] MORET I, GAMBARO A, PIAZZA R. Determination of polychlorobiphenyl congeners (PCBs) in the surface water of the Venice lagoon[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(2): 167-174.
- [4] PÉREZ-SERRADILLA J A, JAPÓN-LUJÁN R, LUQUE DE CASTRO M D. Simultaneous microwave-assisted solid-liquid extraction of polar and nonpolar compounds from alperujo[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 602(1): 82-88.
- [5] LUKASZ D, HANNA G M, MAREK B, et al. Some aspects of the analysis of environmental pollutants in sediments using pressurized liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 957(1): 59-67.
- [6] RIKARD W, LARS T, SAIOA Z, et al. Development of a solid-phase extraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1033(1): 1-8.
- [7] JAN T, GABRIELA K, MARTINA M, et al. Isolation and identification of intermediates from biodegradation of low chlorinated biphenyls (Delor-103)[J]. Chemosphere, 2004, 54(6): 725-733.
- [8] 赵利霞,林金明. 环境内分泌干扰物分析方法的研究与进展[J]. 分析实验室, 2006, 25(2): 110-122.
ZHAO Li-xia, LIN Jin-ming. Progress on detection and analysis method of environmental endocrine disruptors[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(2): 110-122. (in Chinese)
- [9] FONT G, MAÑES J, MOLTO J C, et al. Current developments in the analysis of water pollution by polychlorinated biphenyls[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 733(1): 449-471.
- [10] US Environment Protection Agency. EPA Method 525.2. Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry[S]. Revision 2.0, Cincinnati: OHIO, 1995: 20-30
- [11] 谢武明,胡永有,刘焕彬,等. 城市污水中 PCBs 的分析及其 QA/QC 研究[J]. 中国环境监测, 2005, 21(3): 35-39.
XIE Wu-ming, HU Yong-you, LIU Huan-bin, et al. Quality assurance/quality control for determination of PCBs in municipal wastewater sludge[J]. Environmental Monitoring in China, 2005, 21(3): 35-39. (in Chinese)
- [12] REIF R, SUÁREZ S, OMIL F, et al. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage[J]. Desalination, 2008, 221(1): 511-517.
- [13] TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers[J]. Water Research, 1998, 32(11): 3245-3260.
- [14] TANABE S. Synthetic musks—arising new environmental menace[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(1): 1025-1026.
- [15] ZHANG H, QU J H, LIU H J, et al. Isolation of dissolved organic matter in effluents from sewage treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 64(1): 31-37.
- [16] FLOTRON V, HOUËSSOU J, BOSIO A, et al. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave-assisted solvent extraction comparison with other extraction methods[J]. Journal of Chromatography A,

2003, 999(1): 175-184.

Determinations of PCBs in Municipal Sewage with SPE-GC-MS

KONG Xiang-ji^{1,2}, LI Dong³, ZHANG Jie^{1,3}, ZHANG Xue-mei⁴, LI Ke-bin⁵

- (1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Center of Water Pollution Control and Basin Ecological Protection, Nanjing Institute of Environmental Science of Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China; 3. Key Lab of Water Quality Science and Recovery of Aquatic Environment, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 4. Academy of Measurement; Verification and Test of Heilongjiang Province, Harbin 150036, China; 5. Beijing Tian Heng Real Estate Corporation Limited, Beijing 100037, China)

Abstract: The optimum pretreatment process is especially required in order to get the exact concentration of PCBs in municipal sewage. In the paper, C₁₈ solid-phase extraction (SPE) columns were adopted in the enriching of PCBs in Harbin municipal sewage, and the target compounds were extracted with mixed extractant of acetone and n-hexane of 1:1 in the optimum dosage of 10 milliliter. And the extract was further purified with sulfuric acid, silica gel and anhydrous sodium sulfate. GC-MS was applied in the identification and quantification of PCBs in sewage samples, and seven PCBs congeners recommended by EPA were chosen as the exterior references. It indicated that the total concentration of the seven PCBs in the sewage samples was 27.75 ng/L, the relative standard deviations of the method were in the scope of 1.6% - 8.8%, the recoveries were between 84% and 103%, and the lowest detection limit of PCBs was 0.014 µg/L.

Key words: municipal sewage; PCBs; SPE; extractant; GC-MS

(责任编辑 张 蕾)