

## 分析测试

# 高分辨气相色谱-高分辨质谱分析 2,5-二氯酚工业品中的二噁英及多氯联苯

袁继委<sup>1</sup>,徐威力<sup>1</sup>,徐方曦<sup>1</sup>,张亦弛<sup>2</sup>,高媛<sup>2\*</sup>,陈吉平<sup>2</sup>

(1.浙江省台州市环境监测中心站,浙江台州 318000;

2.中国科学院大连化学物理研究所,辽宁大连 116023)

**摘要:**建立了高分辨气相色谱-高分辨质谱方法分析 2,5-二氯酚工业品中的二噁英(PCDD/Fs)和多氯联苯(PCBs)。比较了 2,5-二氯酚工业品经甲苯直接溶解后净化、溶解于 0.15 mol/L NaOH 水溶液中再与正己烷液液萃取后净化两种前处理方法对 PCDD/Fs 及 PCBs 出峰峰型和回收率的影响。对于空白样品,两种方法 PCDD/Fs 及 PCBs 回收率相差不大。对于实际样品,先溶解于碱液再液液萃取的方法明显优于直接溶解后净化,除 PCB 169 回收率为 49%外,其他所有 PCDD/Fs 和 PCBs 组分的回收率都大于 80%,均满足标准 HJ 77.3—2008 和 EPA1668C(2010)的质控要求;PCDD/Fs 和 PCBs 的检出限分别为 0.005 0~0.044 和 0.016~0.12 ng/kg;将本方法应用于 2,5-二氯酚工业品分析,PCDD/Fs 毒性当量浓度为 100 和 135 ng TEQ/g,PCBs 毒性当量浓度为 6.5 和 21 ng TEQ/g。

**关键词:**持久性有机污染物;二噁英;多氯联苯;工业 2,5-二氯酚;同系物分布

中图分类号:O656.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0300-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.068

## Analysis on PCDD/Fs and PCBs in industrial grade 2,5-dichlorophenol by HRGC-HRMS

YUAN Ji-wei<sup>1</sup>, XU Wei-li<sup>1</sup>, XU Fang-xi<sup>1</sup>, ZHANG Yi-chi<sup>2</sup>, GAO Yuan<sup>2\*</sup>, CHEN Ji-ping<sup>2</sup>

(1.Taizhou Environmental Monitoring Centre, Zhejiang Province, Taizhou 318000, China;

2.Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract:** A method using high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry method is established for the analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in industrial grade 2,5-dichlorophenol. The sample is pretreated through direct dissolution in toluene and dissolution in 0.15 mol·L<sup>-1</sup> NaOH aqueous solution followed by liquid-liquid extraction with *n*-hexane, respectively. The chromatographic peaks and recoveries of PCDD/Fs and PCBs are compared. No obvious differences are found in the recoveries of PCDD/Fs and PCBs in the quality blank samples. As for actual samples, the method of dissolution in 0.15 mol/L NaOH aqueous solution followed by liquid-liquid extraction with *n*-hexane achieves higher recoveries. The recoveries of all PCDD/Fs and PCBs homologous except PCB169 exceed 80%, which meet the quality control requirements of environmental standard methods HJ 77.3—2008 and EPA1668C (2010). The detection limits by this method are 0.005 0–0.044 ng·kg<sup>-1</sup> for PCDD/Fs and 0.016–0.12 ng·kg<sup>-1</sup> for PCBs. This method is used to detect PCDD/Fs and PCBs in two kinds of industrial grade 2,5-dichlorophenol products, indicating that the toxic equivalent quantity concentrations of PCDD/Fs are 100 g TEQ/g and 135 ng TEQ/g, respectively, and that of PCBs are 6.5 and 21 ng TEQ/g, respectively.

**Key words:** persistent organic pollutants; polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans; polychlorinated biphenyls; industrial grade 2,5-dichlorophenol; homologous distribution

二噁英类包括多氯代二苯并-对-二噁英/呋喃(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)(PCDD/Fs)以及多氯联苯(PCBs),是一类在环境中痕量存在但毒性巨大的有机污染物。由于他们具有稳定性,在环境中能够持久存在并能够进行长距离迁移,且易于在生物体内累积,因此被列入持久性有机污染物。

20 世纪 50 年代以来,氯酚作为杀虫剂、防腐剂及消毒剂等广泛用于农药制造、木材防腐、干洗剂和纺织业所用的某些纤维处理剂等产品中。由于生产工艺在 200~800℃ 温度范围内,氯酚分子通过重排、自由基缩合、脱氯或其他分子反应等过程会生成二噁英类污染物,导致氯酚工业品中会含有二噁英等污染物<sup>[1-4]</sup>。对全球二噁英排放质量平衡进行研究

收稿日期:2020-01-21;修回日期:2020-07-31

作者简介:袁继委(1973-),男,本科,高级工程师,研究方向为环境监测与分析;高媛(1982-),女,博士,副研究员,研究方向为痕量有机污染物分析,通讯联系人,acyoyo@dicp.ac.cn。

发现,五氯酚(PCP)在大气冷凝水中发生的光化学合成作用生成的八氯代二噁英(OCDD)是环境中OCDD的最重要来源<sup>[5]</sup>。Bright等<sup>[6]</sup>发现用于木材防腐剂的五氯酚是加拿大最重要的二噁英排放源之一。除草剂如PCP和草枯醚(CNP)的使用,导致日本东京湾沉积物中二噁英和PCBs的累积,其毒性当量浓度分别为4.2~76和0.09~7.4 pg/g干重,成为土壤中PCDD/Fs的主要来源之一<sup>[7-8]</sup>。二氯酚(DCP)作为除草剂的中间体及合成其他农药的原料,在人类的生活环境和自然环境中已经广泛存在。Green等<sup>[9]</sup>对英国Esthwaite湖的二噁英历史沉积进行调查,结果表明,湖底沉积物的PCDD/Fs与2,4-DCP的使用相关。过去,我国为防止血吸虫病年产五氯酚钠(PCP-Na)近万吨,用于长江中下游地区消灭钉螺<sup>[8]</sup>。蒋可<sup>[10]</sup>发现,用五氯酚杀虫剂处理过的水域中含有二噁英。

由于氯酚的干扰,氯酚工业品中的PCDD/Fs和PCBs分析较为困难。丁香兰等<sup>[11]</sup>提出五氯酚及其钠盐产品中PCDD/Fs的样品分析方法,并对我国工业品五氯酚及其钠盐的PCDD/Fs进行初步测定。本文以前述方法为基础,对样品前处理方法进行优化,建立2,5-DCP工业产品中PCDD/Fs和PCBs一次分析测定的方法,获得其异构体浓度及同系物组分分布,可用于化工产品中PCDD/Fs和PCBs的分析测定。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、材料与仪器

实验所用有机溶剂如甲苯、正己烷和二氯甲烷均为农残级(J&T Baker,美国)。无水硫酸钠(试剂级,Sigma-Aldrich,美国)使用前用正己烷浸没超声清洗2次,待溶剂挥发干后于300℃下干燥2 h。碱性氧化铝(ICN Biomedical Alumina B-Super I,德国)及63~100 μm活化硅胶(Sunchrom,德国)使用前在马弗炉中600℃灼烧12 h。44%酸化硅胶由78.5 g浓硫酸逐滴加到100 g活化硅胶中,在振荡机上高速振荡至均匀无结块。10%硝酸银硅胶由28 mL硝酸银溶液(0.4 g/mL)逐滴加到100 g活化硅胶中,振荡摇匀后在旋转蒸发仪上脱水1 h后备用。2%碱性硅胶由40 mL氢氧化钾溶液(0.05 g/mL)逐滴加到100 g活化硅胶中,振荡摇匀后在旋转蒸发仪上脱水1 h后备用。所有填料均置于干燥器中保存。

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>同位素标记的PCDD/Fs标准品EDF-8999及EDF-5999购自剑桥同位素实验室(Cambridge

Isotope Laboratories Inc.,美国)。提取内标EDF-8999包括15种<sup>13</sup>C标记的2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF。回收率内标EDF-5999包含<sup>13</sup>C标记的1,2,3,4-TeCDD和1,2,3,7,8,9-HxCDD。

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>同位素标记的多氯联苯标准品P48-M-ES、P48-W-ES及P48-RS购自威灵顿实验室(Wellington Laboratories Inc.,加拿大)。6种指示性PCBs(indicator-PCBs)提取内标为P48-M-ES,包含<sup>13</sup>C标记的PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 153、PCB 138、PCB 180。12种WHO规定的共平面结构PCBs(DL-PCBs)提取内标P48-W-ES,包含<sup>13</sup>C标记的PCB 81、PCB 77、PCB 123、PCB 118、PCB 114、PCB 105、PCB 126、PCB 167、PCB 156、PCB 157、PCB 169、PCB 189。回收率内标为P48-RS,包含<sup>13</sup>C标记的PCB 70、PCB 111、PCB 170。

选择来自两个厂家的国产工业2,5-DCP产品,其纯度分别为98.57%和99.12%。

高分辨气相色谱(HRGC,Trace1310,Thermo Fisher Scientific,美国)-高分辨双聚焦磁质谱(HRMS,DFS,Thermo Fisher Scientific,美国);旋转蒸发仪(R-215,Buchi,瑞士);氮吹仪(FlexiVap,Wiggens,德国)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品提取与净化

本实验比较了直接溶解上样方法和溶解于碱液后液液萃取两种样品前处理方法。

(1)直接溶解上样方法:称取一定量粉末状2,5-DCP样品,加入甲苯直至完全溶解后加入10 μL EDF-8999提取内标,超声5~10 min,旋转蒸发至近干作为样品的提取液,待净化。

(2)溶解于碱液后液液萃取法:称取一定量粉末状2,5-DCP样品,溶于0.15 mol/L的NaOH水溶液中,添加10 μL EDF-8999提取内标,按照1 L水溶液加入100 mL正己烷的比例用正己烷进行液液萃取,重复3次。萃取液合并后用无水硫酸钠脱水,旋转蒸发至近干作为样品的提取液,待净化。

参照我国HJ 77.3—2008标准<sup>[12]</sup>、美国环保署EPA Method 1668C(2010)<sup>[13]</sup>方法,对样品采用多级

层析柱净化。复合硅胶柱自下而上依次装入 10 g 无水硫酸钠、0.9 g 活化硅胶、3 g 2% 碱性硅胶、0.9 g 活化硅胶、4.5 g 44% 酸化硅胶、0.9 g 活化硅胶、3 g 硝酸银硅胶、6 g 无水硫酸钠,用 40 mL 正己烷预淋洗后待用;碱性氧化铝柱自下而上依次装入 5.4 g 无水硫酸钠、10.25 g 氧化铝、11 g 无水硫酸钠,用 20 mL 正己烷预淋洗后待用。

样品提取液首先经复合硅胶柱净化,上样后采用 120 mL 正己烷进行洗脱,收集洗脱液。洗脱液浓缩至 2 mL 左右,再经碱性氧化铝柱净化处理,用 100 mL 正己烷/二氯甲烷(98:2,体积比)进行洗脱,收集此馏分洗脱液,标记为 PCBs 组分;用 150 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)进行洗脱,收集此馏分洗脱液,标记为 PCDD/Fs 组分。

将 PCDD/Fs 组分及 PCBs 组分浓缩后用氮气吹至近干,分别添加 10  $\mu\text{L}$   $^{13}\text{C}_{12}$  标记的 EDF-5999、10  $\mu\text{L}$  P48-RS 回收率内标定容,密封后振荡混匀待仪器分析。

### 1.2.2 仪器分析

色谱柱为 Rtx-5MS(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ , Restek, 美国),采用无分流进样模式,进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$ ,进样体积 1  $\mu\text{L}$ ,传输线温度 270 $^{\circ}\text{C}$ ,载气为高纯氮气,流速为 1.0 mL/min。

PCDD/Fs 的色谱升温程序:初始温度 120 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min,以 43 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升到 220 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 15 min,然后以 2.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升到 250 $^{\circ}\text{C}$ ,以 0.9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升到 260 $^{\circ}\text{C}$ ,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升到 310 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 20 min。

PCBs 的色谱升温程序:初始温度 90 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升到 180 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 15 min,然后以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升到 300 $^{\circ}\text{C}$ ,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升到 320 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 10 min。

质谱分析条件:采用电子轰击源(EI)模式,离子化电压为 45 eV,离子化电流为 1 mA,加速电压为 5 kV,离子源温度 260 $^{\circ}\text{C}$ ,质谱调谐分辨率 $>10\ 000$ 。质谱采集方式为选择离子模式,检测 PCDD/Fs 及 PCBs 所对应的  $\text{M}^+$  和  $(\text{M}+2)^+$  或  $(\text{M}+2)^+$  和  $(\text{M}+4)^+$  的质量色谱峰及其对应的同位素质量色谱峰。

### 1.2.3 质量控制

每一种待测目标物都对应其相应的  $^{13}\text{C}$  同位素内标,通过目标物特征离子精确质量、保留时间、相对保留时间和同位素丰度比定性和定量。测定的 2,5-DCP 样品中 PCDD/Fs 的检出限为 0.005 0~0.044 ng/kg,PCBs 的检出限为 0.016~0.12 ng/kg。

空白样品采用与实际采样操作相同的试剂及与

样品处理过程相同的净化、仪器分析、定性和定量操作。依照 1.2.1 所述 2 种前处理方法,完成直接上样法处理空白样品(QA1)和液液萃取处理净化空白样品(QA2)。

### 1.2.4 数据计算及分析方法

PCDD/Fs 及 PCBs 质量浓度计算软件为 Target Quan 3.1 (ThermoFisher, USA)。PCDD/Fs 和 PCBs 毒性当量(TEQ)计算分别以 2,3,7,8-氯代二噁英类异构体和 12 种 DL-PCBs 的实测浓度同毒性当量因子(WHO-TEF-2005)相乘,换算得到相应异构体毒性当量,加和后计算得到样品的毒性当量浓度,低于样品检出限的测定结果用 1/2 样品检出限计算。

采用的统计分析及画图软件为 Origin 8.5 (OriginLab Inc., USA)。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品前处理方法比较

采用内标物质作为空白样品,考察直接溶解上样和溶解于碱液后液液萃取上样两种方法对 PCDD/Fs 和 PCBs 的回收率。对于 PCDD/Fs 来说,两种方法的回收率相差不大,分别为 77.3%~134.6% 和 32.4%~86.9%,均符合 HJ 77.3—2008 的回收率质控要求<sup>[12]</sup>;PCBs 在空白样品中的回收率也能够满足 EPA1668C(2010)的回收率质控要求<sup>[13]</sup>,分别为 45.2%~117% 和 31.6%~94.9%。

采用实际样品进行考察,分别用直接上样法和溶解于碱液后液液萃取法进行处理后,经 1.2.1 所述方法进行净化及 1.2.2 所述 HRGC-HRMS 方法测定,回收率的结果见表 1。

表 1 两种前处理方法回收率比较 %

样品名称	98.57% 2,5-DCP		99.12% 2,5-DCP		空白样品	
	直接 上样法	液液 萃取法	直接 上样法	液液 萃取法	QA1	QA2
	2,3,7,8-TeCDD	27.0	97.6	25.7	80.1	102.6
1,2,3,7,8-PeCDD	28.3	111.5	31.2	101.6	119.9	56.8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	26.8	96.5	21.6	93.1	134.6	62.8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	27.3	100.2	23.2	101.2	100.0	67.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	31.5	87.2	24.8	99.4	90.7	60.9
OCDD	29.9	95.2	24.7	103.1	104.9	70.5
2,3,7,8-TeCDF	31.9	101.6	22.8	86.4	110.1	76.3
1,2,3,7,8-PeCDF	39.6	111.6	35.2	104.0	112.4	76.6
2,3,4,7,8-PeCDF	34.5	129.0	34.3	115.4	106.2	86.9

续表

样品名称	98.57%		99.12%		质量空白	
	2,5-DCP		2,5-DCP		QA1	QA2
	直接 上样法	液液 萃取法	直接 上样法	液液 萃取法		
1,2,3,4,7,8-HxCDF	31.8	103.8	23.4	104.6	77.3	32.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	33.2	109.1	21.2	108.6	101.6	52.0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	33.2	113.7	25.7	105.7	84.6	60.2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	40.2	124.4	34.2	118.3	95.2	62.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	35.3	113.1	28.2	116.7	84.1	71.5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	37.6	109.1	29.3	118.6	95.2	73.2
PCB 28	<2.8	80.1	0.0	69.5	45.2	32.3
PCB 52	<1.9	79.3	0.0	81.6	47.0	31.6
PCB 101	<4.1	100.3	<6.2	111.6	68.7	56.1
PCB 138	<3.5	94.4	<3.9	113.3	75.9	56.8
PCB 153	<3.9	81.0	<6.5	103.5	54.6	56.4
PCB 180	<4.9	104.8	<1.6	112.7	84.2	62.6
PCB 81	<3.4	83.9	0.0	84.9	109.2	63.2
PCB 77	<3.2	92.7	<3.8	95.4	100.1	73.6
PCB 126	<10.4	92.2	<14.4	89.4	95.4	77.8
PCB 169	<10.8	49.0	<4.0	50.5	97.9	82.1
PCB 123	<12.6	91.9	5.8	89.1	87.8	81.5
PCB 118	<7.5	94.4	<11.3	93.4	51	91.8
PCB 105	0.0	96.6	<5.4	92.8	104.7	93.8
PCB 114	0.0	91.1	1.8	87.6	113.8	87.5
PCB 167	0.0	73.9	0.0	91.5	112.4	87.6
PCB 156	<3.8	77.2	<2.6	86.1	117.4	94.9
PCB 157	<3.6	81.7	<4.3	95.2	98.3	92.2
PCB 189	0.0	79.0	<1.9	84.7	108.9	92.6

结果表明,应用于实际样品时,两种前处理方法的回收率差异较大。直接上样法处理样品并净化后,<sup>13</sup>C 标记的 15 种 PCDD/Fs 提取内标回收率为 21.2%~40.2%,而 <sup>13</sup>C 标记的 18 种 PCBs 提取内标回收率均<20%,且色谱峰型较宽,干扰大。推测可能与样品溶解后进行多层硅胶柱净化前需要溶剂置换有关,在净化前将甲苯浓缩置换为正己烷,可见部分 2,5-DCP 从溶液中沉淀析出。

采用溶解于碱液后液液萃取前处理方法,经多层硅胶柱净化后,样品中 PCDD/Fs 和 PCBs 的回收率显著提高,分别为 80.1%~129% 和 49%~113.8%。除 PCB 169 回收率为 49%外,其他所有 PCDD/Fs 和 PCBs 组分的回收率都大于 80%,均满

足标准 HJ 77.3—2008 和 EPA1668C(2010)的质控要求。

## 2.2 工业 2,5-DCP 样品中二噁英及多氯联苯含量测定

采用溶解于碱液后液液萃取前处理方法分析工业 2,5-DCP 样品,二噁英质量浓度、毒性当量浓度及分布见表 2。98.57% 2,5-DCP 样品中,17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 的质量浓度范围为 N. D.~337 ng/g,二噁英毒性当量浓度为 100 ng TEQ/g。99.12%的 2,5-DCP 样品中,17 种 2,3,7,8-PCDD/

表 2 DCP 样品中 PCDD/Fs 实测浓度与毒性当量浓度

二噁英类	TEF <sup>①</sup>	98.57% 2,5-DCP		99.12% 2,5-DCP	
		实测 浓度/ (ng· g <sup>-1</sup> )	毒性 当量/ (ng TEQ· g <sup>-1</sup> )	实测 浓度/ (ng· g <sup>-1</sup> )	毒性 当量/ (ng TEQ· g <sup>-1</sup> )
PCDDs					
2,3,7,8-TeCDD	1	N. D. <sup>②</sup> <9.5	4.76	N. D.	5.00
1,2,3,7,8-PeCDD	1	20.5	20.5	25.5	25.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	N. D. <8.1	0.405	N. D.	0.630
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	83.9	8.39	60.5	6.05
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	N. D. <7.6	0.380	20.0	2.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	134	1.34	128	1.28
OCDD	0.003	337	1.01	159	0.477
PCDFs					
2,3,7,8-TeCDF	0.1	N. D. <44	2.20	N. D.	2.80
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	86	2.58	24.2	0.726
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	84.7	25.4	13.8	4.14
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	189	18.9	597	59.7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	81.8	8.18	115	11.5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	N. D. <6.7	0.34	N. D.	8.70
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	41.3	4.13	21	2.10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	146	1.46	275	2.75
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	42.3	0.423	121	1.21
OCDF	0.0003	66.8	0.0200	N. D.	0.00480
				<16	
二噁英总毒性当量		100		135	

注:① WHO-TEF-2005 毒性当量因子;② 未检出,报“<检出限”。

Fs 质量浓度范围为 N. D. ~ 597 ng/g, 二噁英毒性当量浓度为 135 ng TEQ/g。低于先氯化后缩合工艺生产的国产 PCP-Na(质量浓度为 N. D. ~ 3 094 ng/g, 毒性当量浓度为 162 ng/g<sup>[10]</sup>) 和农药 2,4-DCP 中的二噁英浓度水平(质量浓度为 N. D. ~ 11 073.3 ng/g, 毒性当量浓度为 78~2 598 ng/g<sup>[14]</sup>)。

两种 2,5-DCP 工业样品中 PCBs 质量浓度、毒性当量浓度及分布如表 3 所示。98.57% 2,5-DCP 样品中, 6 种 indicator-PCBs 质量浓度范围为 0.503~18.4 ng/g, 12 种 DL-PCBs 的质量浓度范围为 N. D. ~ 2.67 ng/g, 毒性当量浓度为 21 ng TEQ/g。99.12% 2,5-DCP 样品中, 6 种 indicator-PCBs 质量浓度范围为 0.312~14.9 ng/g, DL-PCBs 的质量浓度范围为 N. D. ~ 0.774 ng/g, 毒性当量浓度为 6.5 ng TEQ/g。

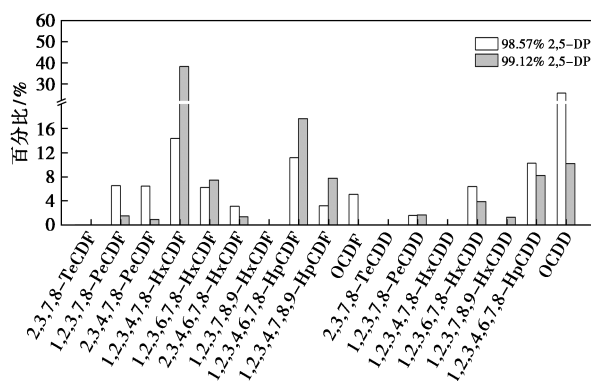
表 3 DCP 样品中 PCBs 的实测浓度与毒性当量浓度

多氯联苯类	TEF	98.57% 2,5-DCP		99.12% 2,5-DCP	
		实测浓度/(ng·g <sup>-1</sup> )	毒性当量/(ng·TEQ g <sup>-1</sup> )	实测浓度/(ng·g <sup>-1</sup> )	毒性当量/(ng·TEQ g <sup>-1</sup> )
PCB 28	—	18.4	—	14.9	—
PCB 52	—	10.9	—	5.55	—
PCB 101	—	1.65	—	0.952	—
PCB 138	—	0.869	—	0.702	—
PCB 153	—	1.08	—	0.566	—
PCB 180	—	0.503	—	0.312	—
指示性 PCBs 总浓度		33		23	
PCB 77	0.0001	2.67	0.267	0.494	0.0494
PCB 81	0.0003	0.114	0.0341	0.0488	0.0146
PCB 126	0.1	0.194	19.4	0.0554	5.54
PCB 169	0.03	<0.0759	1.14	<0.0567	0.851
PCB 105	0.00003	0.444	0.0133	0.287	0.00861
PCB 114	0.00003	<0.0676	0.00100	<0.0419	0.000629
PCB 118	0.00003	1.16	0.0347	0.774	0.0232
PCB 123	0.00003	0.253	0.00760	0.0672	0.00202
PCB 156	0.00003	0.327	0.00981	0.0891	0.00267
PCB 157	0.00003	<0.0667	0.00100	<0.0444	0.000666
PCB 167	0.00003	<0.0623	0.000935	<0.0390	0.000585
PCB 189	0.00003	<0.0621	0.000932	<0.0707	0.00106
DL-PCBs 总毒性当量			21		6.5

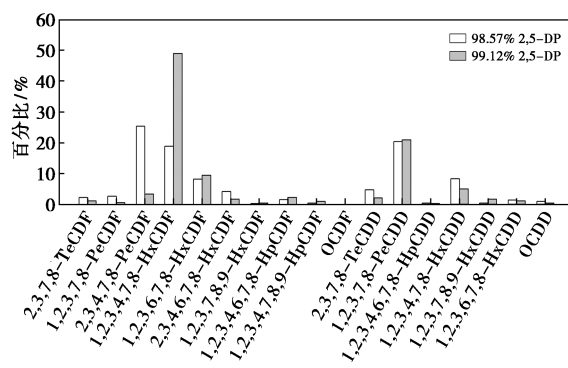
### 2.3 2,5-DCP 样品中二噁英及多氯联苯同系物分布

两个 2,5-DCP 样品中 17 种 2,3,7,8-取代异

构体的质量浓度与毒性当量浓度分布模式如图 1 所示。两个工业品中 PCDD/Fs 均以高氯代 PCDD/Fs 为主, 98.57% 2,5-DCP 样品中 PCDF/PCDD 值为 1.13, 99.12% 2,5-DCP 样品中 PCDF/PCDD 值为 2.91。在 98.57% 2,5-DCP 样品中, OCDD 质量浓度最高, 约占总浓度的 25%, 其次是 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 毒性当量贡献率最高的是 2,3,4,7,8-PeCDF 和 1,2,3,7,8-PeCDD, 其毒性当量贡献率分别为 25% 和 20%。在 99.12% 2,5-DCP 样品中, 1,2,3,4,7,8-HxCDF 质量浓度最高, 约占总浓度的 40%, 其毒性当量贡献率也最大, 为 48%; 其次是 1,2,3,7,8-PeCDD, 毒性当量贡献率为 20%。



(a) 质量浓度



(b) 毒性当量浓度

图 1 2,5-DCP 样品中 17 种 2,3,7,8-取代异构体的质量浓度与毒性当量浓度分布模式

2,5-DCP 样品中 PCBs 的质量浓度与同系物分布模式如图 2 所示。两个工业品中 PCBs 的同系物分布模式相似, 低氯代 PCBs 占优势地位, 其中 PCB 3 的质量浓度最高, 其次是 PCB 4, 二者对总 PCBs 的贡献分别为 48.2% 和 35.9%、60.0% 和 24.6%。对于二噁英类 PCBs, 含量最大的为 PCB 77, 其次是 PCB 118。PCB 126 和 PCB 169 对毒性当量浓度的贡献最高, 二者合计占总毒性当量浓度的 97.8% 和 98.3%。

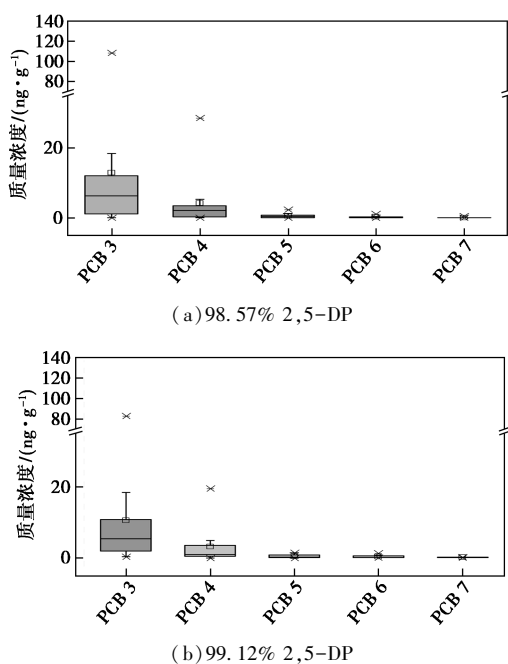


图2 2,5-DCP样品中氯代PCBs质量浓度分布

### 3 结论

本方法采用HRGC-HRMS联用一次分析2,5-DCP工业品中的PCDD/Fs和PCBs,样品经NaOH水溶液溶解后再液液萃取前处理,然后经多层硅胶柱净化,可消除氯酚基底的干扰,提高待测物各同系物组分回收率。该方法对化工产品中PCDD/Fs和PCBs的测定具有指导意义。

#### 参考文献

- [1] Masunaga S, Takasuga T, Nakanishi J. Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations [J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 873-885.
- [2] Lomnicki S, Dellinger B. Formation of PCDD/F from the pyrolysis of 2-chlorophenol on the surface of dispersed copper oxide particles [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(2): 2463-2468.
- [3] Lomnicki S, Dellinger B. A detailed mechanism of the surface-mediated formation of PCDD/F from the oxidation of 2-chlorophenol on a CuO/silica surface [J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107(22): 4387-4395.
- [4] 刘芄岩, 郝吉明. 氯酚为前体生成二噁英类的研究进展 [J]. *化学通报*, 2003, 66(2): 78-84.
- [5] Baker J I, Hites R A. Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(14): 2879-2886.
- [6] Bright D A, Cretney W J, Macdonald R W, et al. Differentiation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran sources in coastal British Columbia, Canada [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18: 1097-1108.
- [7] Yao Y, Masunaga S, Takada H, et al. Identification of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, dibenzofuran, and coplanar polychlorinated biphenyl sources in Tokyo Bay, Japan [J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(5): 991-998.
- [8] 严建华, 陆胜勇, 徐旭, 等. 硫和五氯酚加热生成二噁英的试验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(10): 180-185.
- [9] Green N J L, Jones J L, Jones K C. PCDD/F deposition time trend to Esthwaite Water, U.K., and its relevance to sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(14): 2882-2888.
- [10] 蒋可. 我国血吸虫病疫区残留二噁英毒物的发现及其生态环境意义 [J]. *科学通报*, 1995, 40(9): 846-850.
- [11] 丁香兰, 包志成, 张尊, 等. 工业品五氯酚和五氯酸钠中的PCDDs和PCDFs [J]. *环境化学*, 1990, 9(6): 33-38.
- [12] 环境保护部. HJ 77.3—2008, 固体废物二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [13] US EPA. Method 1668C Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS [S]. 2010.
- [14] 巢玲玲, 张丽丽, 王洪妮, 等. 不同生产工艺对农药2,4-滴产品中二噁英类的影响 [J]. *农药*, 2017, 56(3): 174-175, 192. ■

### 亚洲将引领乙烯产能快速增长

日前,数据和公司GlobalData发布的最新报告《2024年前全球乙烯工业展望》显示,在全球市场,亚洲将引领全球乙烯产能快速增长,预计该地区的乙烯产能将从2019年的7 091万t/a增加到2024年的1.2045亿t/a,年均增速达到10.6%。与此同时,全球乙烯产能将从2019年的1.9154亿t/a增长到2024年的2.8322亿t/a,总计增长48%。2020—2024年,全球预计约有123套乙烯装置投产,并主要集中在亚洲。

到2024年,中国将新增乙烯产能约2 748万t/a,对亚洲新增乙烯产能的贡献约为59.9%;主要新增产能来自埃克森美孚舟山乙烯装置和埃克森美孚惠州1号乙烯装置,

新增产能分别为180万t/a和160万t/a。GlobalData油气分析师Dayanand Kharade表示:“2020—2024年中国将建设大约33个乙烯项目。”

GlobalData表示,印度将是亚洲地区第二大新增乙烯产能的国家,其乙烯产能将从2019年的738万t/a增加至2024年的1 433万t/a,年均增速达13.3%;印度新增乙烯产能将主要来自于Nayara能源公司的Vadinar乙烯装置,设计产能达到180万t/a。韩国将成为亚洲新增乙烯产能第三大国家,乙烯产能将从2019年的995万t/a增加到2024年的1 413万t/a,年均增速为7%;主要新增产能将来自S-Oil公司蔚山2号乙烯装置,设计产能将达到150万t/a。(中化新网)