

## 分析测试

# ASE 萃取-GPC 净化-GC/MS 法 测定焚烧炉废弃物中多氯联苯残留量

李蕾\*, 燕传勇, 杨明

(徐州工业职业技术学院化学工程学院, 江苏徐州 221000)

**摘要:**建立了加速溶剂萃取法(ASE)萃取-凝胶渗透色谱(GPC)净化-气相色谱-质谱法(GC/MS)测定焚烧炉废弃物中14种多氯联苯(PCBs)残留量的方法。结果表明,14种PCBs在10~500  $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线性关系,相关系数 $R^2 \geq 0.9997$ ,检出限在1.5~5.0  $\mu\text{g/kg}$ 之间;回收率为86.2%~98.7%,相对标准偏差(RSD)为1.1%~3.9%。该方法具有操作简便、检出限低、准确度高优点。

**关键词:**加速溶剂萃取;凝胶渗透色谱;气相色谱-质谱法;焚烧炉废弃物;多氯联苯

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0201-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.048

## Detection of PCBs residues in incinerator waste by gas chromatography-mass spectrometer with accelerated solvent extraction and GPC purification

LI Lei\*, YAN Chuan-yong, YANG Ming

(School of Chemical Engineering, Xuzhou Vocational College of Industrial Technology, Xuzhou 221000, China)

**Abstract:** A method for determination of 14 kinds of PCBs (PCBs) residue amount in incinerator waste by accelerated solvent extraction (ASE) extraction, gel permeation chromatography (GPC) purification and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) is established. The results show that the 14 PCBs displays good linear relationships in the range of 10 g/L to 500 g/L with correlation coefficient  $R^2$  not less than 0.9997; the detection limits are ranged from 1.5  $\mu\text{g/kg}$  to 5  $\mu\text{g/kg}$ ; the recovery rate are between 86.2% and 98.7%, the relative standard deviation (RSD) is ranged from 1.1% to 3.9%. The method has the advantages of simple operation, low detection limit and high accuracy.

**Key words:** accelerated solvent extraction; gel permeation chromatography; gas chromatography-mass spectrometry; incinerator waste; PCBs

焚烧作为废弃物处理的主要手段而广泛应用,同时产生大量焚烧炉废弃物,其成分比较复杂,含有对环境有毒有害的物质。多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)是联苯苯环上的若干H被Cl取代而形成的氯代烃类化合物的总称,具有良好的化学惰性、不可燃性、抗热性,在自然界中难以降解,具有高富集、高致畸、高致癌、高致突变性,对人类和环境存在巨大危害<sup>[1-2]</sup>。目前PCBs分析技术有薄层色谱、高效液相色谱、气相色谱、气质联用等<sup>[3-5]</sup>,分析对象主要集中在水、废气等环境介质<sup>[6-8]</sup>,而对焚烧炉废弃物中PCBs的监测较少,但是焚烧炉废弃物中PCBs对环境污染严重,PCBs普遍存在于焚烧炉排放的煤灰、炉渣及周围环境中。

加速溶剂萃取法(ASE)是在高温和高压下用溶剂萃取固体或半固体样品的前处理方法<sup>[6]</sup>,与索氏提取、超声、微波、超临界等萃取方法相比,该法具有溶剂用量少,萃取效率高,回收率高,自动化程度高

等优点,广泛用于土壤、污泥、沉积物、动植物组织、蔬菜和水果等样品中的成分测定<sup>[9-11]</sup>。笔者利用加速溶剂萃取法提取焚烧炉废弃物中的12种PCBs,经凝胶渗透色谱(GPC)净化后,采用气相色谱-质谱法(GC-MS)检测PCBs残留量,该法自动化程度高,灵敏度高,检出限低,回收率和精密度高,适用于PCBs质量分数低,基质复杂,背景干扰严重样品分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Agilent 7890N-5973N型气质联用仪;ASE350型加速溶剂萃取仪;Caliper TurboVap II型自动氮吹浓缩仪(美国Caliper);J2 Accuprep型自动凝胶渗透色谱仪。

丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、环己烷,色谱纯;无水硫酸钠,分析纯,在400℃烘烤4h,干燥器中冷却

后待用;硅藻土,在 400℃ 烘烤 4 h,干燥器中冷却后待用;弗罗里硅土小柱,Supelco,1 g/6 mL;载气为氦气,纯度大于 99.99%。

14 种 PCBs 标准物质:质量浓度为 10 μg/mL,纯度均 ≥ 99.0%,购自上海安谱实验科技股份有限公司,具体信息如表 1 所示。

表 1 14 种多氯联苯信息表

| 序号 | 名称                    | 简写      | CAS 号      | 分子式  | 相对分子质量  |
|----|-----------------------|---------|------------|--|---------|
| 1  | 2,4,4'-三氯联苯           | PCB 28  | 7012-37-5  | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> | 257.543 |
| 2  | 2,2,5,5-四氯联苯          | PCB 52  | 35693-99-3 | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> | 291.988 |
| 3  | 2,2,4,5,5-五氯联苯        | PCB 101 | 37680-73-2 | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> | 326.433 |
| 4  | 3,4,4',5-四氯联苯         | PCB 81  | 70362-50-4 | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> | 291.988 |
| 5  | 2',3,4,4',5-五氯联苯      | PCB 123 | 65510-44-3 | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> | 326.433 |
| 6  | 2,3',4,4',5-五氯联苯      | PCB 118 | 31508-00-6 | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> | 326.433 |
| 7  | 2,3,4,4',5-五氯联苯       | PCB 114 | 74472-37-0 | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> | 326.433 |
| 8  | 2,2',3,4,4',5'-六氯联苯   | PCB 138 | 35065-28-2 | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> | 360.878 |
| 9  | 2,2,4,4,5,5'-六氯联苯     | PCB 153 | 35065-27-1 | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> | 360.878 |
| 10 | 3,3',4,4',5-五氯联苯      | PCB 126 | 57465-28-8 | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> | 326.433 |
| 11 | 2,3,3',4,4',5'-六氯联苯   | PCB 156 | 38380-08-4 | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> | 360.878 |
| 12 | 2,3,3',4,4',6-六氯联苯    | PCB 157 | 69782-90-7 | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> | 360.878 |
| 13 | 3,3',4,4',5,5'-六氯联苯   | PCB 169 | 32774-16-6 | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> | 360.878 |
| 14 | 2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 | PCB 189 | 39635-31-9 | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub> | 395.323 |

## 1.2 GC-MS 条件

色谱柱:HP-5MS 型毛细管气相色谱柱,30 m × 0.32 mm × 0.5 μm;进样量:1 μL;进样口温度:260℃;进样方式:不分流进样;进样体积:1.0 μL;柱温程序:120℃ 保持 1 min,以 15℃/min 升至 180℃,再以 10℃/min 升至 280℃,保持 10 min;柱流量为 1.0 mL/min;溶剂延迟时间:5 min;载气:高纯氦;质

谱接口温度:280℃;质量扫描范围:30 ~ 550 amu;离子源温度:250℃;四极杆温度:150℃;电离方式:EI;电离能量:70 eV;监测方式:选择离子监测(SIM),特征离子如表 2 所示。

表 2 14 种 PCBs 的保留时间、特征离子及丰度比

| 序号 | 化合物     | 保留时间/<br>min | 定量离子<br>m/z | 特征离子 m/z<br>(丰度比)                      |
|----|---------|--------------|-------------|--|
| 1  | PCB 28  | 9.12         | 256         | 258:260:256:217<br>(100:21.6:10.3:8.2) |
| 2  | PCB 52  | 10.11        | 292         | 290:294:292:186<br>(100:18.6:13.4:6.7) |
| 3  | PCB 101 | 12.54        | 326         | 328:324:326:217<br>(100:14.6:11.7:6.2) |
| 4  | PCB 81  | 13.38        | 292         | 290:294:292:186<br>(100:22.6:11.9:7.4) |
| 5  | PCB 123 | 14.42        | 326         | 328:324:326:217<br>(100:21.2:12.1:8.9) |
| 6  | PCB 118 | 14.47        | 326         | 328:324:326:217<br>(100:18.6:15.6:9.1) |
| 7  | PCB 114 | 15.84        | 326         | 328:324:326:217<br>(100:19.7:10.1:8.3) |
| 8  | PCB 138 | 15.22        | 360         | 362:364:360:243<br>(100:26.9:14.7:9.2) |
| 9  | PCB 153 | 16.11        | 360         | 362:364:360:243<br>(100:21.3:15.4:7.8) |
| 10 | PCB 126 | 16.42        | 326         | 328:324:326:217<br>(100:31.6:15.4:8.2) |
| 11 | PCB 156 | 17.76        | 360         | 362:364:360:243<br>(100:21.8:12.4:7.6) |
| 12 | PCB 157 | 17.96        | 360         | 362:364:360:243<br>(100:21.3:11.6:9.1) |
| 13 | PCB 169 | 19.03        | 360         | 362:364:360:243<br>(100:34.1:21.7:8.2) |
| 14 | PCB 189 | 20.24        | 394         | 396:398:394:217<br>(100:23.4:21.8:9.7) |

(上接第 200 页)

- [7] Neau E, Escandell J, Nicolas C. Modeling of highly nonideal systems; 1. A generalized version of the NRTL equation for the description of low-pressure equilibria [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49: 7580 - 7588.
- [8] Gebreyohannes S, Neely B J, Gasem K A M. Generalized interaction parameter for the modified nonrandom two-liquid (NRTL) activity coefficient model [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (52): 20247 - 20257.
- [9] 李群生, 陈信, 张满霞, 等. 乙酸乙烯精馏过程的模拟优化与工业应用 [J]. *化工进展*, 2012, 31 (2): 468 - 472.

- [10] 罗美, 郑典模, 邱祖民, 等. 醋酸-醋酸乙烯(酯)-巴豆醛三元体系等压汽液平衡 [J]. *南昌大学学报:工科版*, 2004, 26 (2): 45 - 48.
- [11] 孙兰义. 化工过程模拟实训: Aspen Plus 教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [12] Luyben W L. *Distillation design and control using Aspen Simulation* [M]. Hoboken New: John Wiley & Sons, 2013.
- [13] 李群生, 刘阳. 氯乙烯精馏过程的 ASPEN PLUS 模拟分析 [J]. *北京化工大学学报:自然科学版*, 2009, 36 (1): 5 - 8.
- [14] 齐鸣斋, 熊丹柳, 叶启亮. 化工原理(下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2014.
- [15] 莫贤娣. 影响精馏操作的主要因素及精馏节能技术浅析 [J]. *化学工程与装备*, 2011, (1): 71 - 72. ■

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 样品制备

按照《工业固体废物采样制样技术规范》HJ/T 20—1998中的有关要求,对焚烧炉废弃物进行采样和制样,过100目筛,装于棕色瓶中4℃冷冻保存备用。

#### 1.3.2 ASE萃取

准确称取5g(精度至0.1mg)经焚烧炉焚烧的废弃物样品,加入2g硅藻土,混匀后装入33mL加速溶剂萃取池中,用环己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比为1:1)作为萃取溶剂,在10MPa压力和120℃的条件下,加热5min,静态萃取10min,循环3次,然后用萃取池体积的60%溶剂冲洗萃取池,并用氮气吹扫2min,收集全部萃取液(约100mL),35℃真空蒸发近干后,用二氯甲烷溶解,定容至10mL,待GPC净化。

#### 1.3.3 GPC萃取

Accuprep MPS 净化柱:400mm×20mm(柱长×内径),填料为Bio-Breads S-X3;流动相:二氯甲烷;流速:5mL/min;样品定量环体积:5.0mL;检测波长为254nm。取1.3.2中所得样品,经GPC净化,收集8~9min的组份,35℃真空蒸发近干,用1mL丙酮:正己烷(体积比为1:1)溶解定容后过0.22μm有机滤膜,供GC-MS检测。

#### 1.4 绘制标准曲线

分别取适量质量浓度为1.0μg/mL多氯联苯混合标准液,依次配制成质量浓度分别为10、50、100、200、500μg/L系列标准工作溶液。以响应值为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ASE萃取溶剂的选择

根据相似相容原理,PCBs偏弱极性,所以考察了丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、环己烷等不同溶剂对PCBs提取效率的影响,如表3所示。从表3中可知:①单一溶剂萃取PCBs提取率顺序为:环己烷(87.4%)>二氯甲烷(85.7%)>乙酸乙酯(83.6%)>丙酮(71.8%),提取率随着萃取溶剂极性的减弱而增加;②混合溶剂对PCBs萃取效果比单一溶剂萃取效率高,其中环己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比为1:1)对PCBs提取率在67.3%~103.8%之间,平均值88.6%;二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂(体积比为1:1)对PCBs提取率在63.4%~95.6%之间,平均值85.9%;环己烷和乙

酸乙酯混合溶剂(体积比为1:1)对PCBs提取率在56.8%~87.2%之间,平均值84.5%。故选择环己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比为1:1)作为ASE萃取溶剂。

表3 不同溶剂对PCBs的提取率 %

| 萃取溶剂      | PCB28  | PCB52  | PCB101 | PCB81  | PCB123 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 环己烷+二氯甲烷  | 68.1   | 67.3   | 71.3   | 103.8  | 84.1   |
| 二氯甲烷+乙酸乙酯 | 58.0   | 63.4   | 69.1   | 95.6   | 79.5   |
| 环己烷+乙酸乙酯  | 51.7   | 56.8   | 68.0   | 87.2   | 77.1   |
| 萃取溶剂      | PCB118 | PCB114 | PCB138 | PCB153 | PCB126 |
| 环己烷+二氯甲烷  | 69.1   | 87.1   | 95.6   | 84.0   | 86.1   |
| 二氯甲烷+乙酸乙酯 | 71.1   | 85.2   | 94.3   | 80.0   | 82.2   |
| 环己烷+乙酸乙酯  | 68.4   | 80.1   | 92.1   | 79.0   | 78.4   |
| 萃取溶剂      | PCB156 | PCB157 | PCB169 | PCB189 |        |
| 环己烷+二氯甲烷  | 94.2   | 97.4   | 89.4   | 98.2   |        |
| 二氯甲烷+乙酸乙酯 | 81.3   | 91.6   | 84.1   | 91.3   |        |
| 环己烷+乙酸乙酯  | 87.4   | 86.1   | 80.3   | 86.4   |        |

### 2.2 ASE萃取温度的选择

考察了以环己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比为1:1)为ASE萃取溶剂时,不同温度对PCBs提取率的影响,结果如表4所示。从表4中可知,在80~120℃内,随着温度的升高,PCBs提取率呈现增大趋势,尤其是当温度为120℃时,ASE萃取PCBs效果最佳,提取率在64.7%~105.6%,平均值86.2%;当温度继续升至140℃时,ASE萃取PCBs提取率降低。这是由于适当的升温能降低样品中范

表4 不同温度对PCBs的提取率 %

| 萃取温度/℃ | PCB28  | PCB52  | PCB101 | PCB81  | PCB123 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 80     | 77.1   | 68.4   | 80.1   | 92.1   | 79.1   |
| 100    | 79.5   | 71.1   | 85.2   | 94.3   | 80.2   |
| 120    | 84.1   | 69.1   | 87.1   | 95.6   | 84.6   |
| 140    | 77.1   | 68.4   | 80.1   | 92.1   | 79.1   |
| 萃取温度/℃ | PCB118 | PCB114 | PCB138 | PCB153 | PCB126 |
| 80     | 78.2   | 87.1   | 86.6   | 80.1   | 86.2   |
| 100    | 82.3   | 81.3   | 91.3   | 84.1   | 91.3   |
| 120    | 86.6   | 94.4   | 97.4   | 89.2   | 98.3   |
| 140    | 78.3   | 87.6   | 86.5   | 80.1   | 86.4   |
| 萃取温度/℃ | PCB156 | PCB157 | PCB169 | PCB189 |        |
| 80     | 51.7   | 87.2   | 68.4   | 56.8   |        |
| 100    | 58.2   | 95.6   | 69.1   | 63.4   |        |
| 120    | 68.1   | 105.6  | 71.3   | 67.3   |        |
| 140    | 51.7   | 87.2   | 68.2   | 56.8   |        |

德华力、氢键、疏水键等相互作用力,减少目标分子与基质活性官能团偶极吸引所产生的相互作用力,降低溶剂表面张力,增加目标分子的溶解度,从而提高其萃取效率。故选择 120℃ 作为 ASE 萃取温度。

### 2.3 ASE 萃取压力的选择

考察了在以环己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比为 1:1)为 ASE 萃取溶剂,萃取温度为 120℃ 条件下,不同压力对 PCBs 提取率的影响。实验发现:随着萃取压力的逐渐增加,PCBs 提取率也相应增加;当压力升至 10 MPa 后,ASE 萃取 PCBs 提取率趋于平衡,继续增大压力对 PCBs 提取率无显著性变化。这是由于高压能促进溶剂进入基质微孔,从而促进目标分子溶于萃取溶剂中。故选择 10 MPa 作为 ASE 萃取压力。

### 2.4 ASE 萃取次数的选择

考察了 ASE 萃取次数对 PCBs 提取率的影响。实验发现:萃取次数对提取率的影响较大,且提取率的大小与基质成份相关,有些基质仅需萃取 1 次,提取率高达 98% 以上,但大部分基质萃取 1 次,提取率平均值约为 70%;循环萃取 2 次,提取率平均值约为 90%;循环萃取 3 次,大部分基质提取率均达 95%。鉴于焚烧炉废弃物基质成份复杂,为保障较高的提取率,选择 ASE 萃取次数为 3 次。

### 2.5 净化方式的选择

鉴于焚烧炉废弃物基质成份复杂,考察了不同净化方式(SPE 和 GPC)对其回收率的影响,结果如

图 1 所示。实验发现:GPC 净化效果良好,净化液呈无色,有效去除黑色素,且杂质峰较少,PCBs 净化回收率为 93.4%;而 SPE 净化效果较差,净化液呈灰色,黑色素去除效果低,杂质峰较多,PCBs 净化回收率为 89.1%。GPC 净化效果比 SPE 净化效果好,这是由于 GPC 净化时,不仅通过淋洗有效去除杂质,而且还针对性收集目标分子,从而有效地去除了杂质干扰。故选择 GPC 作为净化方式。

### 2.6 GPC 流动相的选择

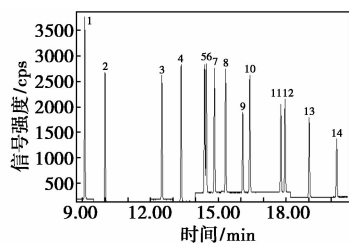
以凝胶色谱柱 Accuprep MPS(填料为 Bio-Breads S-X3,柱长×内径:400 mm×20 mm)为净化柱,考察了乙酸乙酯、二氯甲烷、环己烷等不同流动相对 GPC 净化效果的影响。实验发现:净化效率从高到低顺序为:二氯甲烷(92.6%)>环己烷(90.4%)>乙酸乙酯(87.6%),尤其是二氯甲烷作流动相时,净化效果最好,不仅通过淋洗有效去除杂质,而且使得目标分子集中在 8~9 min 内出峰,从而便于收集目标组份,提高净化效率。故选择二氯甲烷作为 GPC 流动相。

### 2.7 线性回归方程、检出限、加标回收率与精密度

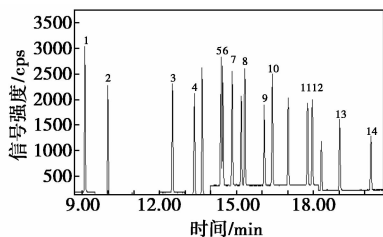
依次配制 PCBs 混标质量浓度依次为 10、50、100、250、500 μg/L 的标准溶液,以 PCBs 标准溶液质量浓度(X)为横坐标,信号强度响应值(Y)为纵坐标,绘制标准曲线,得到回归方程如表 5 所示。

表 5 线性回归方程、检出限、加标回收率和精密度

| 化合物    | 回归方程           | 相关系数   | 检出限/(μg·kg <sup>-1</sup> ) | 添加水平                       |                             |                             |     |      |     |
|--------|----------------|--------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----|------|-----|
|        |                |        |                            | 10 μg/kg<br>回收率/%<br>RSD/% | 250 μg/kg<br>回收率/%<br>RSD/% | 500 μg/kg<br>回收率/%<br>RSD/% |     |      |     |
| PCB28  | $Y=2.84X-2.13$ | 0.9998 | 2.0                        | 92.4                       | 1.5                         | 87.7                        | 2.3 | 92.6 | 2.6 |
| PCB52  | $Y=1.41X-0.87$ | 0.9986 | 2.0                        | 93.6                       | 1.7                         | 86.5                        | 3.1 | 93.2 | 1.8 |
| PCB101 | $Y=1.67X-1.03$ | 0.9998 | 5.0                        | 98.4                       | 1.2                         | 97.8                        | 2.6 | 92.1 | 1.9 |
| PCB81  | $Y=2.47X-1.76$ | 0.9999 | 4.5                        | 91.4                       | 1.8                         | 84.3                        | 1.8 | 92.4 | 2.1 |
| PCB123 | $Y=2.54X-2.12$ | 0.9996 | 4.5                        | 98.7                       | 2.6                         | 95.3                        | 1.4 | 94.8 | 3.1 |
| PCB118 | $Y=2.23X-1.84$ | 0.9999 | 4.5                        | 87.6                       | 3.9                         | 90.4                        | 2.1 | 95.4 | 2.6 |
| PCB114 | $Y=2.14X-1.72$ | 0.9998 | 4.5                        | 91.0                       | 2.6                         | 94.8                        | 1.8 | 91.8 | 1.8 |
| PCB138 | $Y=1.83X-1.21$ | 0.9997 | 3.0                        | 93.6                       | 1.7                         | 92.3                        | 2.5 | 95.2 | 1.6 |
| PCB153 | $Y=3.16X-2.13$ | 0.9998 | 1.5                        | 94.7                       | 2.6                         | 92.3                        | 2.4 | 97.4 | 2.3 |
| PCB126 | $Y=2.18X-1.07$ | 0.9997 | 2.5                        | 96.4                       | 1.1                         | 94.1                        | 3.3 | 91.2 | 1.6 |
| PCB156 | $Y=2.54X-1.38$ | 0.9998 | 1.5                        | 93.0                       | 1.9                         | 92.5                        | 3.3 | 97.4 | 2.2 |
| PCB157 | $Y=3.17X-1.84$ | 0.9998 | 2.5                        | 86.2                       | 2.6                         | 95.5                        | 3.1 | 94.1 | 2.3 |
| PCB169 | $Y=2.23X-1.37$ | 0.9997 | 2.0                        | 95.8                       | 1.7                         | 94.5                        | 2.3 | 96.1 | 2.3 |
| PCB189 | $Y=2.71X-2.13$ | 0.9997 | 1.5                        | 88.4                       | 2.2                         | 89.0                        | 2.3 | 93.8 | 2.3 |



(a) GPC 净化图



(b) SPE 净化

1—PCB 28;2—PCB 52;3—PCB 101;4—PCB 81;5—PCB 123;  
6—PCB 118;7—PCB 114;8—PCB 138;9—PCB 153;10—PCB 126;  
11—PCB 156;12—PCB 157;13—PCB 169;14—PCB 189

图 1 净化方式对 PCBs 提取率的影响

试验结果显示:在 10 ~ 500  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围内,线性关系良好,相关系数  $R^2 \geq 0.9997$ 。

根据国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)的规定,用 11 份空白试样测定,计算标准偏差,按 3 倍标准偏差计算方法检出限。试验结果显示:PCBs 方法检出限在 1.5 ~ 5.0  $\mu\text{g/kg}$  之间(如表 5 所示)。

以空白焚烧炉废弃物为测试对象,进行 3 个质量分数水平(10、250、500  $\mu\text{g/kg}$ )的加标回收实验,重复测定 6 次,计算回收率和精密度,结果如表 5 所示。试验结果显示:在这 3 个添加水平下,PCBs 回收率为 86.2% ~ 98.7%,满足回收率的要求;相对标准偏差(RSD)为 1.1% ~ 3.9%,精密度高,稳定性好,说明此方法满足环境污染物检测的要求。

## 2.8 实际样品的测定

针对实际焚烧炉废弃物样品,按照笔者所建立的 ASE 萃取-GPC 净化-GC/MS 法进行测定,结果见表 6:10 份焚烧炉废弃物样品中,除 PCBs 未检出外,部分 PCBs 的测定值在 13.1 ~ 687.4  $\mu\text{g/kg}$  之间,平均值为 218.6  $\mu\text{g/kg}$ ,说明焚烧炉废弃物中含有一定量的 PCBs 残留,如果不对其进行除 PCBs 处理或监管,会对环境造成严重污染,从而对人类健康构成巨大威胁。

表 6 实际样品的检测

| 化合物    | 实际样品测定值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |      |       |       |      |       |       |       |       |      |
|--------|---|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|
|        | 1   | 2    | 3     | 4     | 5    | 6     | 7     | 8     | 9     | 10   |
| PCB28  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB52  | 27.8  | N. D | 61.7  | 154.2 | N. D | N. D  | 367.6 | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB101 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB81  | N. D  | N. D | N. D  | 417.1 | N. D | 516.4 | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB123 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB118 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | 573.2 | N. D |
| PCB114 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB138 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB153 | N. D  | N. D | 263.5 | 121.7 | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB126 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | 61.6 | N. D  | 74.9  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB156 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB157 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |
| PCB169 | 32.1  | N. D | 41.3  | 83.6  | N. D | 13.7  | N. D  | 687.4 | N. D  | N. D |
| PCB189 | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D | N. D  | N. D  | N. D  | N. D  | N. D |

注:“N. D”表示测定值低于检出限,即未检出。

## 3 结论

采用加速溶剂萃取法提取焚烧炉废弃物中 14 种 PCBs,经凝胶渗透色谱净化后,利用气相色谱-质谱法(GC-MS)测定 PCBs 残留量。结果表明:14 种 PCBs 在 10 ~ 500  $\mu\text{g/L}$  范围内呈良好的线性关系,相关系数  $R^2 \geq 0.9997$ ;检出限在 1.5 ~ 5.0  $\mu\text{g/kg}$  之间;回收率为 86.2% ~ 98.7%,相对标准偏差(RSD)为 1.1% ~ 3.9%。该方法自动化程度高,灵敏度高,检出限低,回收率和精密度高,适用于 PCBs 质量分数低、基质复杂、背景干扰严重样品的分析,可为焚烧炉排放的废弃物及周围环境中 PCBs 残留量测定提供有效分析方法,为政府行政监管部门提供检验检测技术服务。

## 参考文献

- [1] 时磊,陈海英,蔡小虎,等.超声提取-气相色谱法同时测定稻谷中 18 种有机氯农药和 7 种多氯联苯[J].理化检验-化学分册,2016,52(9):1090-1094.
- [2] Shen L,Wania F,Lei Y D, et al. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere [J]. Environmental Pollution,2006,144(2):434-44.
- [3] 徐晓琴,胡广林,王小如,等.气相色谱法在中草药及其制剂中痕量有机氯类农药残留分析上的应用进展[J].分析测试学报,2004,23(4):112-117.
- [4] 王姗姗,李刚,高丽娜,等.液液萃取分离-气相色谱-串联质谱法同时测定水中 12 种有机氯农药[J].理化检验-化学分册,2016,52(4):384-387.
- [5] 黄东勤,王盛才,陈一清,等.加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中 16 种多环芳烃[J].中国环境监测,2008,24(3):26-29.
- [6] 李春雷,麦碧娟,郝永梅,等.珠江三角洲空气中多氯联苯污染的区域背景研究[J].中国环境科学,2004,24(4):501-504.
- [7] 冯精兰,刘相甫,李怡帆,等.多氯联苯在我国环境介质中的分布[J].人民黄河,2011,33(2):86-89.
- [8] 张艳,江志彬,焦哲,等.微波辅助-微固相在线萃取/气相色谱质谱联用法对污泥中 19 种多氯联苯的测定[J].分析测试学报,2016,35(8):1036-1040.
- [9] 王珍珍,许惠英,王维,等.加速溶剂萃取-气相色谱法测定沉积物中 15 种多氯联苯[J].分析科学学报,2014,23(1):44-48.
- [10] 王道玮,赵世民,金伟,等.加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱/质谱法测定沉积物中多氯联苯和多环芳烃[J].分析化学研究报告,2013,6(41):861-868.
- [11] 胡雅琴,史绵红,张付海,等.加速溶剂萃取同步净化-气相色谱法测定土壤中 7 种多氯联苯[J].环境科学导刊,2015,34(6):101-105. ■