

沉积物中氯化石蜡与多氯联苯的分离及 气相色谱-质谱检测

陈满英^{1,3}, 张秀蓝², 余乐洹^{1,3}, 罗孝俊^{1*}, 麦碧娴¹

- (1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中日友好环境保护中心, 北京 100029; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 建立了沉积物中氯化石蜡(CPs)和多氯联苯(PCBs)的提取、分离和检测方法。沉积物样品用二氯甲烷索氏抽提,采用弗罗里硅土/硅胶复合柱纯化和分离。先用80 mL正己烷淋洗得到PCBs组分,再用60 mL二氯甲烷淋洗得到CPs组分,从而实现两者的有效分离。以气相色谱-低分辨质谱(负离子化学源)-选择离子监测技术测定CPs组分,气相色谱-质谱(电子轰击源)-选择离子监测技术测定PCBs,内标法定量,并对样品前处理条件和色谱质谱条件进行优化。在优化条件下,目标化合物(工业品CP52和22种PCB单体)的回收率为86%~99%,RSD<10%。24种短链氯化石蜡(SCCPs)和24种中链氯化石蜡(MCCPs)的方法检出限分别为0.144~3.47 ng/g和0.530~2.24 ng/g。PCBs(一氯~七氯)的方法检出限为0.220~1.08 ng/g。应用该方法检测了东江6个沉积物中CPs和PCBs的含量,沉积物样品中SCCPs的含量为0.245~1.58 μg/g(干重),MCCPs的含量为0.538~1.83 μg/g,PCBs的含量为1~100 ng/g。

关键词: 气相色谱-质谱联用; 短链氯化石蜡(SCCPs); 中链氯化石蜡(MCCPs); 多氯联苯(PCBs); 沉积物
中图分类号: O657.63; O625.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2012)06-0651-07
doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2012.06.004

Separation and Determination of Chlorinated Paraffin and Polychlorinated Biphenyls in Sediment by GC-MS

CHEN Man-ying^{1,3}, ZHANG Xiu-lan², YU Le-huan^{1,3}, LUO Xiao-jun^{1*}, MAI Bi-xian¹

- (1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Guangzhou 510640, China; 2. Sino-Japan Friendship Centre for Environmental Protection, Beijing 100029, China;
3. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A method was established for the separation and determination of chlorinated paraffin (CPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment. CPs and PCBs were firstly extracted with dichloromethane from sediment, then CPs were separated from PCB via a cleanup procedure with complex Florisil/Silica column. The fraction containing PCBs was eluted with 80 mL hexane, followed by the elution of fraction containing CPs with 60 mL dichloromethane. CPs were determined by GC-ECNCI-LRMS under selective ion monitoring mode and PCBs were analyzed by GC-EI-MS, and quantified by the internal standard method. The procedure of sample pretreatment, amount of dispersant and instrument conditions were also optimized. The result indicated that recoveries of technical mixture of CP52 and 22 PCB standards in spiked matrix ranged from 86% to 99%, with RSDs less than 10%. The method detection limits for short-chain chlorinated paraffin (SCCPs) and medium-chain chlorinated paraffin (MCCPs) were in the ranges of 0.144-3.47 ng/g and 0.530-2.24 ng/g, respectively. The method was applied in the determination of CPs and PCBs in six sediments from Dongjiang River. The concentrations of SCCPs, MCCPs and PCBs were in the ranges of 0.245-1.58 μg/g, 0.538-1.83 μg/g and 1-100 ng/g, respectively. Therefore, the method was rapid, sensitive and accurate, and was suitable for the reliable investigation of CPs and PCBs in sediment as well as in soil samples.

收稿日期: 2011-11-15; 修回日期: 2012-02-26

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目群项目(KZCX2-YW-Q02-01); 国家自然科学基金项目(40632012, 40821003)

* 通讯作者: 罗孝俊, 博士, 副研究员, 研究方向: 持久性有机污染物的环境行为, Tel: 020-85290146, E-mail: luoxiaoj@gig.ac.cn

Key words: GC – MS; short-chain chlorinated paraffin(SCCPs); medium-chain chlorinated paraffin(MCCPs); polychlorinated biphenyls(PCBs); sediment

氯化石蜡(Chlorinated paraffin, CPs), 化学通式为 $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$, 是多种卤代烷烃的混合物。按照碳链长度的不同, CPs 可划分为短链($C_{10} \sim C_{13}$, SCCPs)、中链($C_{14} \sim C_{17}$, MCCPs) 和长链($C_{18} \sim C_{30}$, LCCPs) 氯化石蜡^[1]。CPs 在空气、水、沉积物、水生生物、陆生生物、海水哺乳动物、食物、人奶和脂肪等中均有检出^[2-3]。CPs 在环境中的生态风险已引起世界卫生组织和环境研究者的重视。目前 CPs 已被欧洲、北美等多国列入毒性化学品名录和持久性有机污染物考查名单^[3]。相比于其它持久性有机污染物如多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)、多溴联苯醚、有机氯农药, 国内目前关于 CPs 的报道较少^[4-7]。主要是因为 CPs 的成分复杂, 氯原子取代个数及取代位置多变, 导致 CPs 的同系物和异构体繁多, 单体的分离和准确定量难度增加^[1,7]。另一方面, CPs 与 PCBs 的物理化学性质相似, 两者又均被作为阻燃剂大量使用, 往往导致在同一环境介质中 CPs 与 PCBs 同时存在。而且 CPs 与 PCBs 在质谱上的检测离子相近^[8-10], 例如, PCBs 的检测离子与 CPs 的 C_{11} 检测离子很接近。 $C_{11}H_{19}Cl_5$ 与六氯联苯相互干扰, $C_{11}H_{18}Cl_6$ 与七氯联苯相互干扰等。因此, 在 CPs 分析过程中, 往往会受到 PCBs 的干扰, 从而导致检测结果有误差。中国是目前世界上最大的 CPs 生产国, 甚至单个工厂的生产量相当于西方国家生产量的总和^[5], 但由于分析方法受限, 相关数据缺失严重, 目前对 CPs 污染现状仍缺乏了解^[3], 这增加了环境中 CPs 分析检测方法建立的迫切性。

当前, HRGC – ECNI – HRMS 法是 SCCP 定量分析的最佳方法^[10], 但昂贵的分析成本限制了该方法的使用。而 GC – ECNI – LRMS 法对实验室条件要求不高, 因此, 采用此方法研究 SCCPs 具有更广泛的适用范围。但由于其低分辨率, 样品中的多氯联苯、有机氯农药及毒杀酚等干扰物均会对仪器分析造成严重干扰, 因此严格的前处理净化过程是保证分析方法准确性的前提。目前, 样品的前处理方法通常包含硅胶柱色谱分离、硅胶 – 氧化铝复合柱色谱分离和硅胶 – 弗罗里硅土复合柱法等^[2,11-12]。本研究在前人研究基础上, 进一步改进完善了 CPs 的净化处理过程, 建立了沉积物中 CPs 和 PCBs 的有效快速分离和检测方法, 优化了检测条件, 为 CPs 的环境行为研究奠定了基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

QP-2010 气相色谱 – 低分辨质谱联用仪(日本 Shimadzu), 6890 气相色谱 – 7890 质谱(美国 Agilent); 旋转蒸发仪(德国 Heidolph)。正己烷、二氯甲烷(色谱纯, 德国 CNW Technologies GmbH); SCCPs 标样(氯含量分别为 51.5%、55.5% 和 63.0%), MCCPs 标样(氯含量分别为 52.0% 和 57.0%) 和 CPs 内标 ϵ -HCH(10 mg/L 溶于环己烷) 均购于德国 Augsburg, CPs 回收率指示物¹³C₁₀ – 氯丹(¹³C₁₀ – *trans*-chlordane, 100 mg/L 溶于壬烷) 购于美国 Cambridge Isotope Laboratories(Andover, MA), PCBs 回收率指示物(PCB30、65 和 204) 和 PCBs 内标(PCB24、82 和 198) 购于美国 Accu Standards(New Haven, CT)。弗罗里硅土(60 ~ 100 目) 购于美国 Sigma 公司。工业品 CP52 从国内 CPs 的生产厂家获得。

1.2 标准曲线的配制及实验试剂的制备

将 CPs 标准储备液(100 mg/L) 依次稀释为 80、50、20、10、5.0 mg/L 的混合标准溶液, 分别加入一定量的内标标准溶液(ϵ -HCH) 使各内标的质量浓度均为 200 μ g/L, 在优化条件下进行分析测定, 以 48 种待测 CPs 与其对应内标定量离子峰面积的比值作为纵坐标, 对应的质量浓度比值作为横坐标, 进行线性回归分析。将上述标准溶液注入 QP 2010 气相色谱 – 质谱联用仪进行分析, 取 3 次重复测定浓度的算术平均值为测定结果, 绘制标准曲线。PCBs 标准曲线的配制见参考文献 [8]。

硅胶和弗罗里硅土的制备: 硅胶用二氯甲烷抽提 72 h, 通风橱内风干后, 放入烘箱中于(180 \pm 2) $^{\circ}$ C 下烘 12 h。冷却至室温后加入质量为硅胶质量 3% 的蒸馏水去活化, 平衡 12 h 后得中性硅胶, 于正己烷中密封保存; 在中性硅胶中加入优级纯浓 H₂SO₄(浓 H₂SO₄: 中性硅胶 = 44 : 56, w/w) 酸化得到酸性硅胶, 平衡后于正己烷中密封保存。弗罗里硅土于 650 $^{\circ}$ C 灼烧 12 h, 冷却后置于烘箱中 140 $^{\circ}$ C 保持 6 h, 冷却至室温, 按照水和弗罗里硅土的质量比为 3 : 97 的比例加入蒸馏水去活化, 平衡 12 h 后于正己烷中密封保存。无水硫酸钠 500 $^{\circ}$ C 下灼烧 4 h。活化铜片先用 3 mol/L 的盐酸浸泡 5 min 除去氧

化物,再用大量蒸馏水冲洗至中性,之后依次用丙酮、二氯甲烷和正己烷各冲洗2次。

1.3 样品处理

将沉积物样品冷冻干燥,除去贝壳、沙石等杂物,研磨后过100目筛。准确称量10g样品,注入CPs回收率指示物¹³C-氯丹25ng和PCBs混合回收率指示物PCB30、65和204各250ng。用200mL二氯甲烷于50℃索氏抽提24h,抽提时加入活化好的铜片6g除硫。提取液旋转蒸发浓缩至2mL,转换溶剂为正己烷15mL,然后浓缩至1mL,经弗罗里硅土/硅胶复合柱分离纯化。层析柱(1cm i.d.)采用湿法装柱,玻璃层析柱底部放入少许脱脂棉,由下向上依次填充14g弗罗里硅土、2g中性硅胶、10g44%酸性硅胶(*w/w*)和2g无水硫酸钠。酸性硅胶用于除去含氮氧等杂原子的有机卤素化合物、易被氧化的不饱和有机卤素化合物及烷烃、芳烃、脂类。加入样品后,先用80mL正己烷淋洗,收集PCBs组分;再用60mL二氯甲烷淋洗,收集CPs组分,PCBs和CPs组分分别旋转蒸发,氮吹至近干,用异辛烷定容至300μL和500μL,分析前分别加入PCB组分内标PCB24、82和198和CPs组分内标ε-HCH。

1.4 仪器分析

本研究CPs采用QP-2010气相色谱-质谱联用仪进行检测。色谱柱为DB-5HT色谱柱(15m×0.1μm×0.25mm),进样体积1μL,进样口温度为250℃,载气为高纯氦(≥99.999%),反应气为高纯甲烷(≥99.995%),柱流速1.5mL/min。离子源压力为730Pa,界面温度为280℃,离子源温度200℃。程序升温模式:80℃保持3min,以25℃/min升温至160℃,保持6min,然后以20℃/min升温至280℃,保持15min。PCBs的检测条件参见文献[8]。

CPs的分子结构上带有较强的电负性基团,离子源ECNI条件下得到的定性/定量离子主要为第一定量特征离子。每个样品进样4次,依次扫描碳链长度为C₁₀-C₁₁、C₁₂-C₁₃的SCCPs和C₁₄-C₁₅、C₁₆-C₁₇的MCCPs。CPs和PCBs的检测离子见表1。CPs定量按Tomy G T的方法^[13-14]通过公式(1)进行组成分析:

$$\text{inj mass CP(an)} = \frac{\text{SIM(an)}}{\text{SIM(st)}} \times \frac{m/z \text{ ab(st)}}{m/z \text{ ab(an)}} \times \frac{\text{form ab(at)}}{\text{form ab(an)}} \times \frac{\text{molar mass(an)}}{\text{molar mass(st)}} \times \text{inj mass CP(st)} \quad (1)$$

式中, inj mass: 进样物质的质量; SIM: 信号积分; *m/z* ab: 定量离子丰度; form ab: 同系物占总体的百分数; st: 标准品; an: 待测样; molar mass: 进样物质的摩尔质量。采用公式(1)计算得到51.5%、55.5%和63.0%的SCCP标样中氯含量的估算结果分别为52.4%、56.7%和64.2%,52.0%和57.0%的MCCP标样中的氯含量为53.0%、59.6%,估算值与理论值基本相符。

表1 SCCPs、MCCPs和PCBs的定性及定量检测离子
Table 1 Qualitative and quantitative ions of SCCPs, MCCPs and PCBs congeners

Congeners	Qualitative ion(<i>m/z</i>)	Quantitative ion(<i>m/z</i>)	Congeners	Qualitative ion(<i>m/z</i>)	Quantitative ion(<i>m/z</i>)	Congeners	Qualitative ion(<i>m/z</i>)	Quantitative ion(<i>m/z</i>)	Congeners	Qualitative ion(<i>m/z</i>)	Quantitative ion(<i>m/z</i>)
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	279.0	277.0	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	307.0	305.0	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₅	335.1	333.1	C ₁₆ H ₂₉ Cl ₅	363.1	361.1
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	312.9	314.9	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	341.0	343.0	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆	371.0	369.0	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₆	399.0	397.0
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	346.9	348.9	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	374.9	376.9	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇	405.0	403.0	C ₁₆ H ₂₇ Cl ₇	433.0	431.0
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	380.9	382.9	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	408.9	410.9	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈	436.9	438.9	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₈	467.0	465.0
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	416.8	414.8	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	442.9	444.9	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₉	472.9	470.9	C ₁₆ H ₂₅ Cl ₉	500.9	498.9
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	450.8	448.8	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	476.8	478.8	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₁₀	506.9	504.9	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₁₀	534.9	532.9
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	293.0	291.0	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	321.1	319.1	C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅	349.1	347.1	C ₁₇ H ₃₁ Cl ₅	377.1	375.1
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	327.0	329.0	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	355.0	357.0	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆	383.0	385.0	C ₁₇ H ₃₀ Cl ₆	413.1	411.1
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	360.9	362.9	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	389.0	391.0	C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇	419.0	417.0	C ₁₇ H ₂₉ Cl ₇	447.0	445.0
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	394.9	396.9	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	422.9	424.9	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈	453.0	451.0	C ₁₇ H ₂₈ Cl ₈	481.0	479.0
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	430.9	428.9	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	458.9	456.9	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉	486.9	484.9	C ₁₇ H ₂₇ Cl ₉	514.9	512.9
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	464.8	462.8	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	492.9	490.9	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₁₀	520.9	518.9	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₁₀	548.9	546.9
1ClPCB*	188	190	2Cl PCB	222	224	3ClPCB	256	258	4ClPCB	290	292
5ClPCB	324	326	6ClPCB	360	362	7ClPCB	394	396	8ClPCB	428	430
9ClPCB	462	464	10ClPCB	498	500						

* 1ClPCB - monochlorobiphenyl, 2ClPCB - dichlorobiphenyl, such on(* 1ClPCB表示一氯联苯,2ClPCB表示二氯联苯,以下类推)

1.5 质量控制/质量保证

所有玻璃器皿使用前均用丙酮、二氯甲烷和正己烷依次洗涤两次。在分析过程中,增加了控制样品分析流程(3个方法空白、3个加标空白、3个基质加标和3个样品平行样)等质量控制与质量保证措施。在样品抽提前,向每个分析样品加入 PCBs 和 CPs 的回收率指示物,用于监测样品的制备与分析及基质的影响。基质加标和空白加标中,加入 250 ng 工业品 CP52 以及 PCBs 的 22 种单体混标 CB1、5、18、31、44、52、66、87、101、110、138、141、151、153、170、180、181、187、206、99、118 和 123 各 50 ng。基质加标和空白加标实验主要检测目标化合物的回收率。在样品分析时,用已知浓度标样检查仪器的灵敏度和稳定性。PCBs 的质量控制/质量保证方法见文献[8]。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

相比其他可持久性有机物,CPs 的净化过程较为复杂。许多氯代有机物(毒杀芬、部分 PCB 单体、灭蚁灵等氯代芳烃)与 CPs 的部分组分具有相同的特征离子,会对仪器分析造成干扰,因此如何最大程度地对提取液进行净化在 CPs 分析中至关重要。实验表明,仅用酸化硅胶层析柱,其净化效果不理想,净化处理后的样品中通常含有很多未知结构的杂质。弗罗里硅土柱是硅胶键合氧化镁的吸附剂,与硅胶相似,属强极性吸附剂,适用于粘度较大的样品。另外,弗罗里硅土对脂肪类的物质即链状有机物的吸附效果较好,是目前最常用的分离氯化石蜡的吸附剂,已经成功应用于底泥及其它环境介质中 CPs 的分离^[5,15-16]。由于环状的 PCBs 在弗罗里硅土上的吸附效果较小,用正己烷即可洗脱下来,而 CPs 在弗罗里硅土上的吸附效果好,需要使用极性较大的二氯甲烷进行洗脱。因此,采用弗罗里硅土进行前处理可减少 PCBs 和 CPs 在分析检测时的相互影响。图 1 列出了基质加标实验中弗罗里硅土和溶剂的影响。当不用或用少量弗罗里硅土时,即使用 80 mL 的正己烷和 60 mL 二氯甲烷淋洗,PCBs 和 CPs 仍不能实现很好的分离,回收率均只有 50%~70%,而当弗罗里硅土增加到 14 g 时,PCBs(3 种回收率指示物的平均值)和 CPs 的回收率增加到 95% 以上。淋洗液用量对回收率也有较大影响,当弗罗里硅土用量为 14 g 时,随着二氯甲烷从 20 mL 增加到 60 mL,CPs 回收率从 36% 增加到 96%。通过本方法的除杂和前处理可以把干扰降到最低。

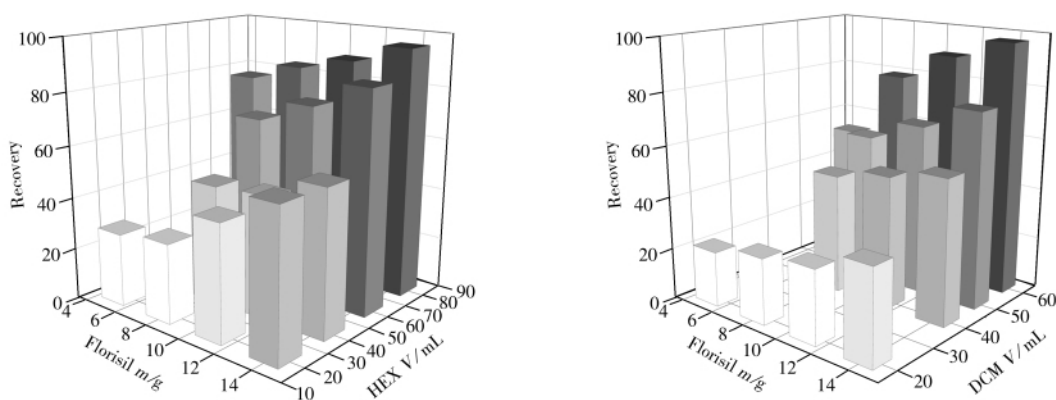


图 1 基质加标实验中弗罗里硅土及淋洗溶剂(正己烷和二氯甲烷)用量对分离效果的影响

Fig. 1 Effect of Florisil and solvent(HEX and DCM) amounts on separation of PCBs from CPs in matrix spiked experiment

2.2 CPs 的检测仪器条件优化及离子色谱图

实验发现,进样口温度、进样口洁净度与离子源温度对 CPs 的峰形和灵敏度均有较大影响。进样口温度过低会使沸点高的 CPs 组分吸附在进样口。而当进样口衬管受到污染时,会导致 CPs 的灵敏度降低,且重现性变差。因此需及时更换进样口衬管。对离子源温度在 150~200 °C 之间进行考察,发现温度越低,CPs 的响应衰减越快,其原因可能是在低温下连续进样导致离子源迅速被污染所致,为提高仪器的灵敏度,将离子源温度设为 200 °C。另外在 LR-ECNI 和四极杆检测器上 CPs 的响应因子与其氯含量在一定范围内线性相关,ECNI 对 CPs 的响应依赖于其含氯量,氯含量低的组分其响应很低,

甚至检测不出, 因此本文只检测氯原子数在 5 以上的 SCCPs 和 MCCPs。在本研究中, SCCP 工作曲线的线性范围为 51.5%~63%, 对应的实际氯含量为 57%~65%; MCCPs 工作曲线的线性范围为 52%~57%, 对应的实际氯含量为 53%~59%。由于 CPs 工业产品的实际含氯量在 50%~70% 之间, 故该工作曲线的范围对大多数环境样品适用。

使用 ECNI-LRMS 对氯含量为 63% 和 57% 的短链和中链标样进行检测, 按碳原子数相同分析谱图的形状以及规律。以 C_{12} ~ C_{15} 为例, 结果如图 2A (C_{12} ~ C_{13})、B (C_{14} ~ C_{15}) 所示。

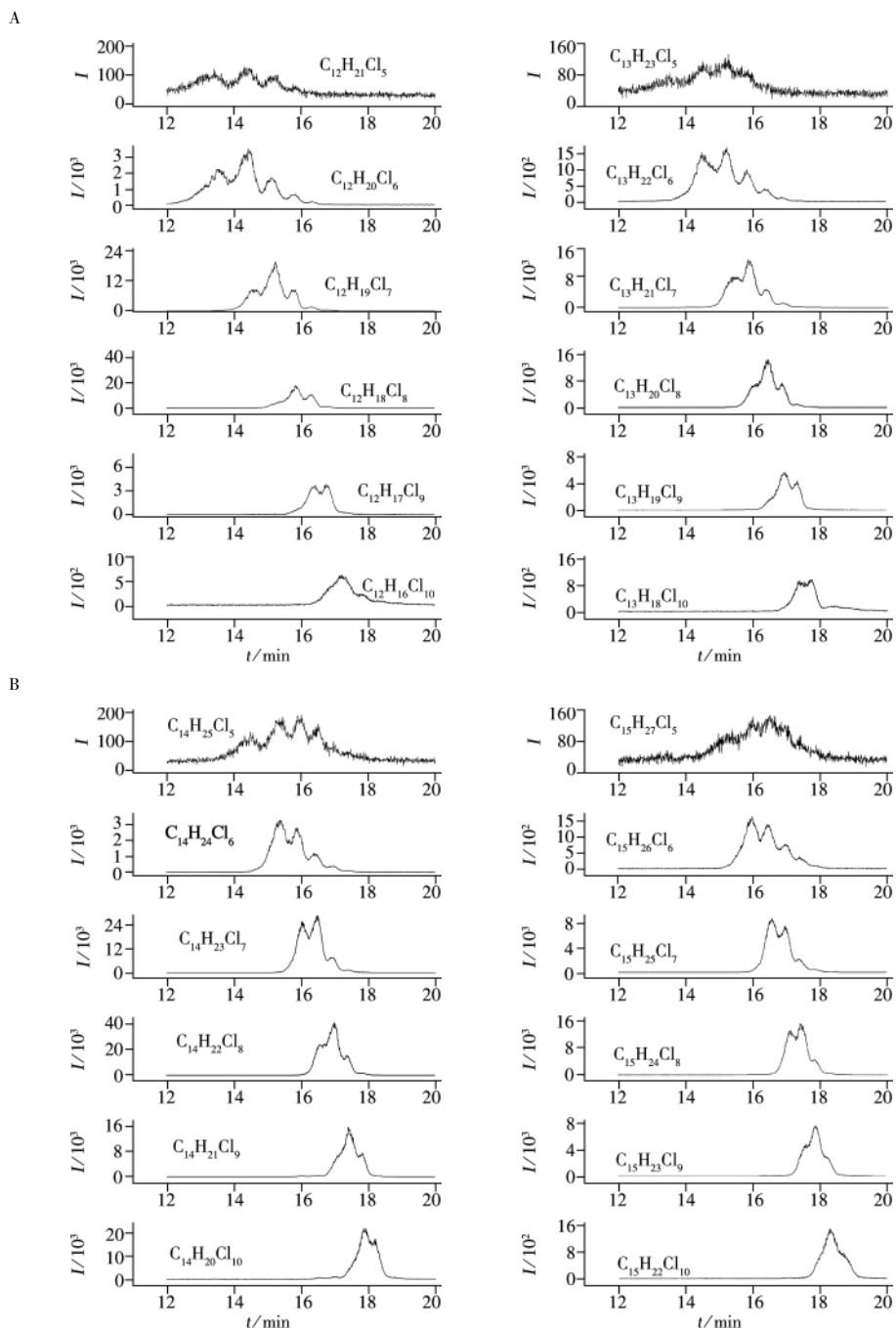


图 2 63% (C_{12} ~ C_{13}) (A) 和 57% (C_{14} ~ C_{15}) (B) 同分异构体标样的色谱图

Fig. 2 Chromatograms for 63% (C_{12} - C_{13}) (A) and 57% (C_{14} - C_{15}) (B) standard congeners

从图 2 可以看出, CPs 的保留时间与含氯量和碳链长度有关, 碳链越长, 含氯量越高, 出峰越晚。由于 CPs 的同分异构体较多, 一个扫描离子代表众多化合物, 如六氯代的 CPs ($C_{12}H_{20}Cl_6$) 由于 6 个氯原子的取代位置不同, 至少有 110 种同分异构体, 这些同分异构体之间无法实现基线分离, 也难以从保留时间确定物质的结构^[15-16]。因此, 使用同样的离子对检测得到的色谱峰为同一分子量同分异构体

的共溢峰,这一结论与 Hüttig 和 Iozza^[10-11]的结论吻合。因此,在定量分析中,假设同分异构体的响应因子相同,而分析结果为同一分子式所有同分异构体的浓度总和。从实际样品和标样的总离子图可以看出,中链所含杂质非常少,而短链 $C_{12} \sim C_{13}$ 在 12~14 min 之间有少许杂质,但不会影响 CPs 的定量分析(图 3)。主要是由于淋洗过程中采用 80 mL 正己烷冲洗,减少了 PCB 对 CPs 的干扰。仪器分析证明,在正己烷淋洗液中检测不到 CPs,而在二氯甲烷淋洗液中 PCB 对 CPs 的干扰也很少,只有微量的 PCB18、28、153 检出。SCCPs 和 MCCPs 之间的定量干扰一直是个挑战,本方法通过参考 Zeng 等^[12]的计算方法来排除干扰,对其所提到的相互干扰离子,由于本方法所采用的仪器检测程序升温方法以及时间窗不同,相互之间的干扰非常少,在 5%~12% 之间。

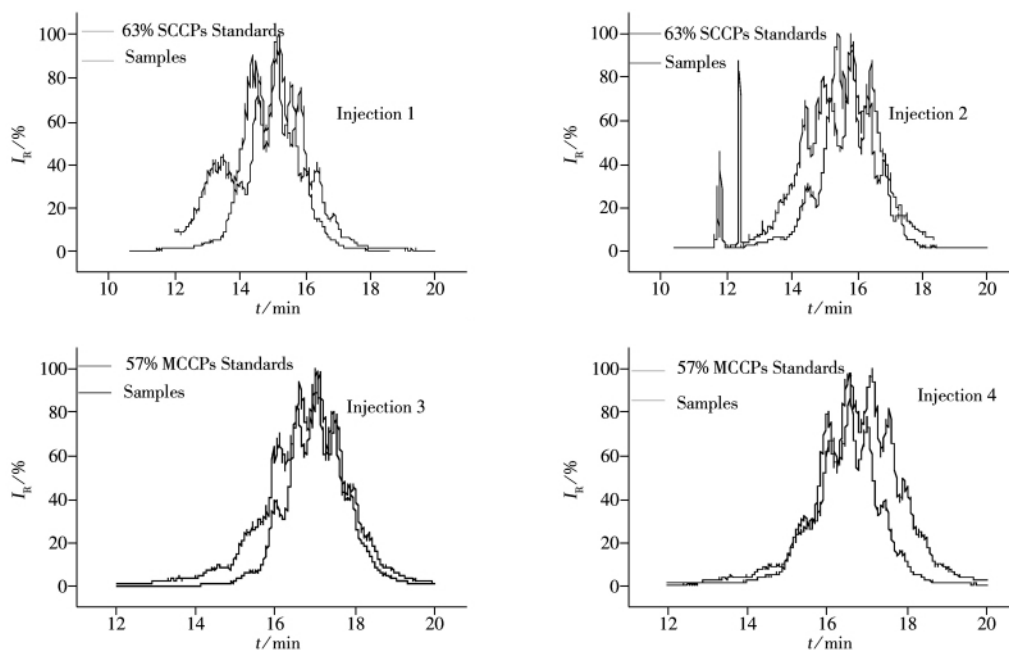


图 3 沉积物样品(东江)和标样的总离子图
Fig. 3 TIC Chromatograms for Dongjiang sediment and standards

2.3 方法的线性范围、准确度及精密度

对 CPs 标准溶液(5.0、10、20、50、80 mg/L)进行检测并绘制工作曲线。结果表明,CPs 在 5.0~80 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数(r)为 0.990 0~0.999 9。CPs 的回收率指示物 ^{13}C -氯丹(S.S.)方法空白和空白加标的回收率为 91%~99%,相对标准偏差为 1.8%~4.8%,PCBs 的回收指示物 PCB30、65 和 204 的回收率分别为 89%~92%、98%~100%和 97%~99%,相对标准偏差为 2.8%~4.2%;在 3 个空白加标试验中,48 种目标物 SCCPs 和 MCCPs 的回收率分别为 86%~98%和 91%~98%。PCBs(22 种混合标样)目标物的平均回收率为 89%~96%。3 个方法空白中均未检出 CPs;而有少量 PCB28、153 检出,含量在 5%~10%之间。在 3 个基质加标试验中, ^{13}C -氯丹和 PCB30、65 和 204 的回收率分别为 94%~101%、91%~96%、89%~99%和 96%~101%。目标物 SCCPs 和 MCCPs 的回收率分别为 86%~95%和 94%~99%。PCBs(22 种混合标样)目标物的平均回收率为 86%~94%,满足定量分析要求。以 3 倍信噪比计算检出限,结合最低浓度标样,以 10 g 样品为基准,SCCPs 相应的方法检出限为 0.144~3.47 ng/g;MCCPs 的方法检出限为 0.530~2.24 ng/g。PCBs(一氯~七氯)的方法检出限为 0.220~1.08 ng/g。实际样品的 3 次平行检测重复性结果见表 2,除 $C_{13}H_{21}Cl_7$ 、 $C_{16}H_{28}Cl_6$ 和 $C_{17}H_{31}Cl_5$ 外,其它 CPs 的相对标准偏差均小于 8%。

2.4 沉积物样品的分析

应用建立的方法对东江 6 个沉积物样品中的 CPs 和 PCBs 进行测定。6 个沉积物样品中 ^{13}C -氯丹的回收率为 81%~108%,PCB30、65 和 204 的回收率为 83%~115%。结果显示,沉积物样品中 SCCPs 的含量为 0.245~1.58 $\mu g/g$ (干重,下同),MCCPs 的含量为 0.538~1.83 $\mu g/g$ 。东江沉积物 CPs 的总浓

度比中国辽河入海口、安大略河、捷克斯洛伐克、西班牙巴塞罗那以及瑞士 Thun Lake 的沉积物中 CPs^[7, 15-18] 浓度约高 1 个数量级。PCBs 含量范围为 1~100 ng/g, 与珠三角地区的 PCB 浓度在同一数量级, 且无明显差异^[8, 19]。

表 2 平行样品 CPs 的分析结果

Table 2 Analytical results of CPs from triplicates analysis

SCCPs	M1 ng/g	M2 ng/g	M3 ng/g	Average ng/g	RSD s_r /%	MCCPs	M1 ng/g	M2 ng/g	M3 ng/g	Average ng/g	RSD s_r /%
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	-*	-	-	-	-	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₅	6.10	6.80	6.05	6.32	5.1
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	-	-	-	-	-	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆	33.4	35.1	39.5	36.0	6.5
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	1.73	1.69	1.7	1.7	1.2	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇	80.1	77.7	76.1	78.0	1.8
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	2.13	2.14	2.3	2.2	4.4	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈	177	171	169	172	1.8
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	3.37	3.34	3.17	3.3	3.3	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₉	118	113	111	114	2.1
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	4.43	4.55	4.43	4.5	1.5	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₁₀	34.9	33.4	32.9	33.7	2.3
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	8.58	8.02	7.66	8.1	5.7	C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅	-	-	-	-	-
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	0.15	0.14	0.15	0.1	3.9	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆	3.10	3.10	3.05	3.08	0.7
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	1.27	1.30	1.16	1.2	5.9	C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇	28.9	27.9	27.3	28.0	2.0
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	13.7	13.5	13.6	13.6	0.7	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈	69.5	67.8	66.7	68.0	1.5
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	26.7	26.7	26.5	26.6	0.4	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉	52.4	50.5	49.8	50.9	2.0
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	15.2	15.1	15.1	15.1	0.4	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₁₀	19.3	19.0	18.7	19.0	1.2
C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	7.57	7.05	6.78	7.1	5.6	C ₁₆ H ₂₉ Cl ₅	3.70	3.65	3.65	3.67	0.6
C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	-	-	-	-	-	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₆	24.8	22.0	19.1	22.4	8.6
C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	-	-	-	-	-	C ₁₆ H ₂₇ Cl ₇	18.5	18.1	17.7	18.1	1.5
C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	10.3	10.2	10.4	10.3	1.0	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₈	17.2	16.8	15.5	16.5	4.2
C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	28.9	28.8	28.8	28.8	0.2	C ₁₆ H ₂₅ Cl ₉	12.1	11.7	11.0	11.6	3.6
C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	18.5	18.0	18.2	18.2	1.4	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₁₀	5.65	5.35	5.50	5.50	1.8
C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	10.9	10.2	10.1	10.4	4.2	C ₁₇ H ₃₁ Cl ₅	2.60	2.30	3.00	2.53	9.3
C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	-	-	-	-	-	C ₁₇ H ₃₀ Cl ₆	7.80	8.00	7.60	7.80	1.7
C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	5.97	7.12	6.83	6.6	9.0	C ₁₇ H ₂₉ Cl ₇	7.35	7.50	7.25	7.37	1.2
C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	7.18	6.72	7.0	7.0	3.3	C ₁₇ H ₂₈ Cl ₈	9.05	8.70	8.30	8.68	2.9
C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	20.3	20.1	20.5	20.3	1.0	C ₁₇ H ₂₇ Cl ₉	7.20	7.15	6.95	7.10	1.4
C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	21.5	21.3	21.3	21.4	0.5	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₁₀	2.65	2.70	2.35	2.57	5.6

* no detected

3 结 论

本研究采用索氏抽提, 弗罗里硅土和硅胶复合层析柱分离纯化 PCBs 和 CPs, GC-ECNI-LRMS 和 GC-EI-MS 检测的方法定量分析了沉积物中的 CPs 和 PCBs。该方法经过严格的质量控制与质量保证措施, 可有效地分离和检测沉积物中的 CPs 和 PCBs。

参考文献:

- [1] Muir D C G, Stern G A, Tomy G. *The Handbook of Environmental Chemistry*, **2000**: 203-236.
- [2] Bayen S, Obbard J P, Thomas G O. *Environ. Int.*, **2006**, 32: 915-929.
- [3] World Health Organization. WHO Environmental Health Criteria 181: Chlorinated Paraffins. International Programme on Chemical Safety, **1996**.
- [4] Wang Y W, Fu J J, Jiang G B. *Environ. Chem.* (王亚韡, 傅建捷, 江桂斌. 环境化学), **2009**, 28: 1-9.
- [5] Yuan B, Wang Y W, Fu J J. *Chin. Sci. Bull.* (袁博, 王亚韡, 傅建捷. 科学通报), **2010**, 55: 2395-2401.
- [6] Tong X C, Hu J X, Liu J G, Wan D, Cheng A L, Sun X Z, Wan T T. *Chin. J. Environ. Sci. Technol.* (仝宣昌, 胡建信, 刘建国, 万丹, 程爱雷, 孙学志, 万婷婷. 环境科学与技术), **2009**, 32: 438-441.
- [7] Gao Y, Wang C, Zhang H J. *Environ. Sci.* (高媛, 王成, 张海军. 环境科学), **2010**, 31: 1904-1908.
- [8] Chen M Y, Yu M, Luo X J, Chen S J, Mai B X. *Marine Pollut. Bull.*, **2011**, 62: 29-35.
- [9] Breivik K, Sweetman A, Pacyna J M. *Total Environ.*, **2002**, 290: 181-198.
- [10] Hüttig J, Oehme M R M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 378: 1741-1747.

(下转第 663 页)

检测方法。该方法具有灵敏度高、自动化程度高、重复性及净化效果好等特点,适于调味酱中多组分工业染料的定量检测与定性确证,可为调味酱中工业染料的监测提供实用的技术参考。

参考文献:

- [1] Li Y, Wang Y Z, Yang H, Gao Y, Zhao H H, Deng A P. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 7840 – 7847.
- [2] Mejia E, Ding Y S, Mom M F, Garcia C D. *Food Chem.*, **2007**, 102(4): 1027 – 1033.
- [3] Zhang W D. *Chin. J. Food Hyg.* (张文德. 中国食品卫生杂志), **2006**, 18(4): 317 – 319.
- [4] Zhang Y. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (张杨. 中国卫生检验杂志), **2006**, 16(5): 559 – 570.
- [5] Shi Z L, Zhang Z J, Sun Y H. *J. Instrum. Anal.* (时作龙, 章竹君, 孙永华. 分析测试学报), **2008**, 27(10): 1071 – 1074.
- [6] Wu M, Lin J Z, Zou W, Wu S H, Zhou Y. *J. Instrum. Anal.* (吴敏, 林建忠, 邹伟, 吴抒怀, 周昱. 分析测试学报), **2006**, 25(3): 74 – 76.
- [7] Liu M, Li X L, Bie W, Wang M L, Feng S. *Chin. J. Chromatogr.* (刘敏, 李小林, 别玮, 王明林, 冯骞. 色谱), **2011**, 29(2): 162 – 167.
- [8] Yang L, Chen Q J, Ding X R, Wang Q Q, Xu S Y. *Sci. Technol. Food Ind.* (杨琳, 陈青俊, 丁献荣, 汪庆旗, 徐双阳. 食品工业科技), **2011**, 32(2): 350 – 352.
- [9] Gao J, Ning S Y, Xu Z Q. *Chin. J. Anal. Lab.* (高洁, 宁尚勇, 许志强. 分析实验室), **2011**, 30(2): 350 – 352.
- [10] Huang X L, Wu H Q, Huang F. *J. Instrum. Anal.* (黄晓兰, 吴惠勤, 黄芳. 分析测试学报), **2005**, 24(4): 1 – 5.
- [11] Wu H Q, Huang X L, Huang F. *J. Instrum. Anal.* (吴惠勤, 黄晓兰, 黄芳. 分析测试学报), **2005**, 24(3): 1 – 5.
- [12] Zhao S, Zhang J, Yang Y, Shao B. *Chin. J. Chromatogr.* (赵珊, 张晶, 杨奕, 邵兵. 色谱), **2010**, 28(4): 356 – 362.
- [13] Zhao Y S, Yang M L, Zhang F, Feng F, Chu X G, Dong Y. *Chin. J. Chromatogr.* (赵延胜, 杨敏莉, 张峰, 冯峰, 储晓刚, 董英. 色谱), **2011**, 29(7): 631 – 636.
- [14] Cao P, Qiao X G, Lou X S, Geng J P, Fu J, Zhang X Q. *Chin. J. Anal. Chem.* (曹鹏, 乔旭光, 娄喜山, 耿金培, 付建, 张禧庆. 分析化学), **2011**, 39(11): 1670 – 1675.
- [15] Zhao R, Li B, Zhao H Y, Xue Y, Wu G H, Liu W, Zhao Y. *Chin. J. Food Hyg.* (赵榕, 李兵, 赵海燕, 薛颖, 吴国华, 刘伟, 赵耀. 中国食品卫生杂志), **2010**, 22(4): 305 – 312.
- [16] Calbiani F, Careri M, Elviri L, Mangia A, Pistara L, Cagnoni T. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1058: 127 – 135.
- [17] Mazzotti F, Donna L D, Maluolo L, Napoli A, Salerno R, Sajjad A, Sindona G. *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, 56(1): 63 – 67.
- [18] The Council of the European Union. Council Directive 2002/657/EC. Luxembourg: Official Journal of European Union, 2002.

(上接第657页)

- [11] Iozza S, Müller C E, Peter S. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42: 1045 – 1050.
- [12] Zeng L X, Wang T, Han W Y, Yuan B, Liu Q, Wang Y W, Jiang G B. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, 2100 – 2106.
- [13] Tomy G T, Stern G A, Muir D C G. *Anal. Chem.*, **1997**, 69: 2762 – 2771.
- [14] Tomy G T, Stern G A. *Anal. Chem.*, **1999**, 71: 4860 – 4865.
- [15] Pribylova P, Klanova J, Holoubek I. *Environ. Pollut.*, **2006**, 144: 248 – 254.
- [16] Castells P, Parera J, Santos F J. *Chemosphere*, **2008**, 70: 1552 – 1562.
- [17] Stejnarova P, Coelhan M, Kostrohounová R. *Chemosphere*, **2005**, 58: 253 – 262.
- [18] Marvin C H, Painter S, Tomy G T. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37: 4561 – 4568.
- [19] Kang Y H, Sheng G Y, Fu J M, Mai B X, Lin Z, Zhang G, Min Y S. *Environ. Chem.* (康跃惠, 盛国英, 傅家漠, 麦碧娴, 林峥, 张干, 闵育顺. 环境化学), **2000**, 19: 262 – 269.