

土壤中 PCDD/Fs、PBDD/Fs、PCBs 与 PBDEs 同步分离测试方法的研究

周林^{1,2}, 李会茹¹, 马盛韬^{1,2}, 任曼¹, 于志强^{1*}, 盛国英¹, 傅家谟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. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 建立了土壤样品中氯代二噁英、溴代二噁英、多氯联苯和多溴联苯醚四类化合物的同步分离前处理方法。应用硝酸银复合硅胶柱将四类化合物分成含氯(PCBs 和 PCDD/Fs)和含溴(PBDEs 和 PBDD/Fs)两大类,再用弗罗里硅土柱分别对 PCBs 和 PCDD/Fs、PBDEs 和 PBDD/Fs 进行两两分离,最终实现四类结构、性质相近化合物的完全分离。该方法的回收率和相对标准偏差(RSD)分别为 PCDD/Fs: 61%~83%, 1.4%~14.2%; PBDD/Fs: 71%~110%, 2.8%~14.9%; PCBs: 68%~92%, 3.6%~15.2%; PBDEs: 81%~87%, 10.9%~17.4%。方法应用于土壤样品中四类化合物的同步分析,并与目前常用的分析方法进行比对,两者间的分析结果相差不大于 12.5%,验证了方法的准确性和可靠性。

关键词: 氯代二噁英; 溴代二噁英; 多氯联苯; 多溴联苯醚; 土壤

中图分类号: O766.7; O625.13 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2013)10-1160-06

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2013.10.002

Simultaneous Separation and Determination of PCDD/Fs, PBDD/Fs, PCBs and PBDEs Soil Sample

ZHOU Lin^{1,2}, LI Hui-ru¹, MA Sheng-tao^{1,2}, REN Man¹,
YU Zhi-qiang^{1*}, SHENG Guo-ying¹, FU Jia-mo¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A sample cleanup procedure for the simultaneous determination of PCDD/Fs, PBDD/Fs, PCBs and PBDEs in soil was developed. Firstly, four series of halogenated organic contaminants were separated into chlorinated(PCBs and PCDD/Fs) and brominated(PBDEs and PBDD/Fs) groups, with multi-layer gel column containing silver nitrate silica. Florisil column was subsequently used to separate PCBs from PCDD/Fs and PBDEs from PBDD/Fs, respectively. The results indicated that the four series contaminants could be completely separated. Recoveries and relative standard deviations(RSDs) of standard-spiked samples were as follows: PCDD/Fs: 61% - 83%, 1.4% - 14.2%; PBDD/Fs: 71% - 110%, 2.8% - 14.9%; PCBs: 68% - 92%, 3.6% - 15.2%; PBDEs: 81% - 87%, 10.9% - 17.4%. This method was applied in the simultaneous detection of four series of compounds in soil samples, and the results were no obvious difference with that of the reported method(the deviation of two methods was not more than 12.5%), which implies that the developed method has good accuracy and reliability.

Key words: PCDD/Fs; PBDD/Fs; PCBs; PBDEs; soil

多氯联苯(PCBs)、多溴联苯醚(PBDEs)、氯代二噁英(PCDD/Fs)、溴代二噁英(PBDD/Fs)等持久性有机污染物(POPs)均具有生殖毒性、干扰内分泌、致癌致畸等毒性效应,是世界各国科学家长期关注的污染物^[1-3]。PCBs 和 PCDD/Fs 是斯德哥尔摩公约最早公布的 12 种 POPs 中的两类, PBDEs 中的 Penta-BDEs 和 Octa-BDEs 也于 2010 年被列入新的 POPs 名单。而 PBDD/Fs 由于结构、毒性与 PCDD/Fs 相似,同时由于其产生的主要前驱物——溴代阻燃剂(BFRs)的使用量正在急剧增加,且目前在

收稿日期: 2012-11-29; 修回日期: 2013-03-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41130752)

* 通讯作者: 于志强, 博士, 研究员, 研究方向: 环境污染与健康, Tel: 020-85292391, E-mail: zhiqiang@gig.ac.cn.

多种环境介质、包括生物和人体中已普遍检出 PBDD/Fs^[4-5], 该物质所带来的污染正逐渐受到有关研究人员及国际社会的重视。

美国环保署已经建立 PBDEs、PCBs 和 PCDD/Fs 的标准分析方法 EPA1614^[6]、1668A^[7]、1613^[8] 等。但 PBDD/Fs 目前尚无统一的标准方法, 一般参照 EPA1613 方法进行分析。在实际分析中, 有时样品量很少, 且单独分析每一类化合物需要耗费大量的人力、物力和时间。因此, 已有部分研究将其中某两类或三类化合物进行联合分析^[9-11], 但目前尚未见对环境样品中这四类化合物同步分离测试的相关报道。本实验根据美国环保署 1668A、1613 和 1614 等标准分析方法以及相关研究结果, 结合本实验室已建立各类单组分分析方法^[12-14], 建立了土壤样品中四类化合物的同步分析方法。方法在纯化过程中将 PCDD/Fs、PBDD/Fs、PCBs 和 PBDEs 进行分离, 消除了四类物质在定量中的相互干扰。

1 实验部分

1.1 标样、试剂与仪器

¹³C₁₂ 标记 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 标准物质的回收率指示物(EDF-8999, EDF-5071)、进样校正内标(EDF-5073, EDF-5999), PBDEs、PCB 的回收率指示物 BDE-118 和 ¹³C₁₂-CB-141, 以及二者的进样校正内标 ¹³C₁₂-CB-208 均购自美国剑桥同位素实验室; PCBs 混标 41 种(IUPAC NOs: 17、18、28、31、33、44、49、52、70、74、82、87、95、99、101、105、110、118、128、132、138、149、151、153、158、169、170、171、177、180、183、187、191、194、195、199/201、205、206、208、209) 和 PBDEs 混标 8 种(BDE-28、47、99、100、153、154、183、209) 购于美国 AccuStandard 公司。

实验所用溶剂(甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷、甲苯)为农残或高纯级(Merk, Germany)。硅胶(70~230 目, Aldrich, USA)和 Florisil(佛罗里硅土, 60~100 目, Merk, Germany)经二氯甲烷索氏抽提 24 h 后真空干燥。硅胶使用前 12 h 于 180 °C 活化 5 h。Florisil 使用前 24 h 于 135 °C 活化 24 h。

高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC-HRMS, Trace GC 2000 and Finnigan MAT 95 XP, 美国 Thermo 公司); 气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890A GC connected to an Agilent 5975C MS); 氮吹浓缩仪(美国 Fisher Scientific 公司); 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司)。

1.2 仪器条件

PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 采用 EPA1613 建议的同位素稀释法和 HRGC-HRMS 分析, EI⁺ 模式, SIM 分辨率 R ≥ 10 000, 具体参数如下:

PCDD/Fs: DB-5MS 毛细管柱(60 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm, J&W Scientific, CA)。升温程序: 起始温度 120 °C, 以 20 °C/min 升至 160 °C, 然后以 7.5 °C/min 升至 220 °C(保持 16 min), 以 5 °C/min 升至 235 °C(保持 7 min), 再以 5 °C/min 升至 320 °C(保持 7 min)。进样口温度: 250 °C; 离子源温度: 250 °C; 传输线温度: 280 °C。

PBDD/Fs: DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d., 0.1 μm, J&W Scientific, CA)。升温程序: 起始温度 120 °C, 以 40 °C/min 升至 160 °C, 以 25 °C/min 升至 235 °C(保持 2 min), 以 15 °C/min 升至 250 °C, 再以 10 °C/min 升至 315 °C(保持 4 min)。进样口、离子源和传输线温度均为 250 °C。

PCBs 和 PBDEs 采用内标法和气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890A GC-5975C MS)分析, 选择离子扫描(SIM)。PCBs 采用电子轰击电离(EI)离子源, PBDEs 采用负化学电离(NCI)离子源, 具体升温程序及其它相关参数如下:

PCBs: DB-XLB 毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm, J&W Scientific, CA)。升温程序: 80 °C 保持 2 min 后, 以 15 °C/min 升至 160 °C, 以 3 °C/min 升至 285 °C, 再以 15 °C/min 升至 300 °C(保持 5 min)。柱流速 1.2 mL/min。进样口、传输线和离子源温度分别为 280、300、230 °C。

PBDEs: 3~7 溴 PBDEs 选用 30 m 的 DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm, J&W Scientific, CA), 升温程序: 110 °C 保持 2 min 后, 以 10 °C/min 升至 180 °C(保持 1 min), 以 2 °C/min 升至 240 °C(保持 5 min), 以 2 °C/min 升至 280 °C(保持 10 min), 再以 5 °C/min 升至 305 °C(保持 10 min)。BDE-209 采用 DB-5ht 毛细管柱(15 m × 0.25 mm i. d., 0.1 μm, J&W Scientific, CA)。升温程序: 110 °C 保持 5 min 后, 以 20 °C/min 升至 200 °C(保持 4.5 min), 以 7.5 °C/min 升至 300 °C(保持

16 min)。柱流速 1.2 mL/min。进样口、传输线和离子源温度分别为 280、300、250 °C。

1.3 实验方法

1.3.1 样品抽提 取 10 g 土壤样品, 添加¹³C₁₂-Surrogate EDF-8999(PCDD/Fs 回收指示物)、¹³C₁₂-Surrogate EDF-5071(PBDD/Fs 回收指示物)、¹³C₁₂-CB-141、BDE-118(添加量见表 1) 后采用二氯甲烷(DCM) - 正己烷(HX) (1 : 1) 混合溶液索氏抽提 48 h, 将抽提液溶剂完全切换成正己烷后保存, 待净化处理。

1.3.2 土壤样品处理方法 PCBs、PBDEs、PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 同步分离净化处理流程如图 1 所示。

酸性硅胶床: 30 g 酸性硅胶(硅胶 : 浓 H₂SO₄ = 60 : 40) / 样品, 室温下磁力搅拌反应 2 h, 正己烷洗脱过滤, 收集所有洗脱液。

复合硅胶柱: 干法装柱, 从下到上分别为 1 g 中性硅胶、3 g 硝酸银硅胶(硅胶 : 硝酸银 = 9 : 1)、1 g 中性硅胶、4 g 碱性硅胶(硅胶 : 1 mol/L KOH 溶液 = 2 : 1)、1 g 中性硅胶、8 g 酸性硅胶、2 g 中性硅胶、5 g 无水 Na₂SO₄。采用 130 mL 二氯甲烷(DCM) - 正己烷(HX) (2 : 98) 和 100 mL 二氯甲烷 - 正己烷(50 : 50) 溶液依次进行洗脱, 分别得到含氯组分(PCBs 和 PCDD/Fs) 和含溴组分(PBDEs 和 PBDD/Fs)。

佛罗里硅土柱 I (1 g, 8 mm i. d.): 干法装柱, 从下到上采用 1 g Florisil、2 g 无水 Na₂SO₄ 装柱。依次采用 35 mL 二氯甲烷 - 正己烷(5 : 95) 和 40 mL 二氯甲烷溶液洗脱 PCBs 和 PCDD/Fs 组分, 定容并分别添加进样内标¹³C₁₂-CB-208 溶液, PCDD/Fs 进样内标 EDF-5999 溶液, 参照仪器条件进行测定。

佛罗里硅土柱 II (5 g, 12 mm i. d.): 干法装柱, 从下到上采用 5 g Florisil、2 g 无水 Na₂SO₄ 装柱。依次采用 120 mL 的二氯甲烷 : 正己烷(2 : 98, 体积比) 和 100 mL 二氯甲烷 - 正己烷(60 : 40) 溶液洗脱 PBDEs 和 PBDD/Fs 组分, 定容并分别添加 PBDEs 进样内标¹³C₁₂-CB-208 溶液, PBDD/Fs 进样内标 EDF-5073 溶液, 参照仪器条件进行测定。

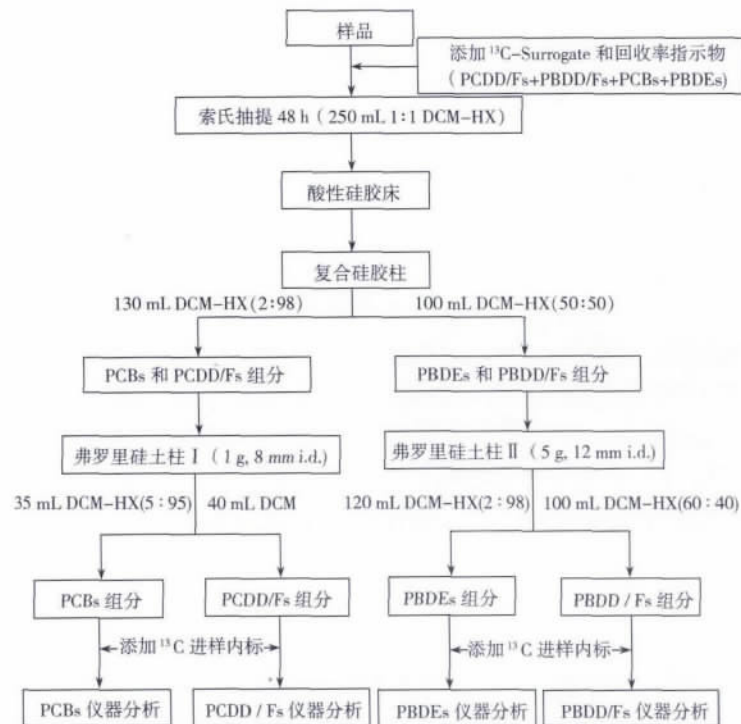


图 1 土壤样品中 PCBs、PBDEs、PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 的同步分离前处理流程

Fig. 1 Cleanup procedure for simultaneous analysis of PCBs, PBDEs, PCDD/Fs and PBDD/Fs in soil sample

2 结果与讨论

2.1 复合硅胶柱分离含氯与含溴化合物

Liu 等^[10]的研究证实, 硝酸银硅胶对溴代苯环类、氯代苯环类化合物的吸附性能有差异, 因此可利用该特性, 通过改变洗脱溶液的极性对同一样品中溴代和氯代苯环化合物进行分离。本实验采用不同比例的正己烷-二氯甲烷混合液进行对比实验, 发现含氯化合物(PCBs 和 PCDD/Fs) 可首先洗脱, 且高氯代化合物和低氯代化合物被依次洗脱下来; 含溴化合物(PBDEs 和 PBDD/Fs) 后洗脱出来, 但低溴代化合物要早于高溴代化合物流出。因此, 实现溴代和氯代目标污染物的分离, 关键在于低溴代和氯代化合物的完全分离, 即文中 CB-17、CB-18 和 BDE-28 能否完全分离。

参照 Liu 等^[10]的研究结果, 经过反复实验, 最终确定采用 130 mL 二氯甲烷-正己烷(2:98) 溶液洗脱 PCBs 和 PCDD/Fs, 再通过 100 mL 二氯甲烷-正己烷(50:50) 溶液洗脱 PBDEs 和 PBDD/Fs 组分。同时对两份淋洗液进行四类目标污染物的检测, 结果表明: 氯代组分(PCBs、PCDD/Fs) 和溴代组分(PBDEs、PBDD/Fs) 可实现完全分离, 在相邻馏分中未检测到明显残留。

2.2 Florisil 柱分离 PCBs 与 PCDD/Fs

有研究报道, Florisil 色谱柱可用于分离 PCBs 和 PCDD/Fs^[10]。实验采用弗罗里硅土玻璃柱 I 分离 PCBs 和 PCDD/Fs 组分, 用 35 mL 二氯甲烷-正己烷(5:95) 先将 PCBs 组分洗脱, 再用 40 mL 二氯甲烷洗脱 PCDD/Fs 组分。检测结果表明, PCBs 和 PCDD/Fs 两组分可实现完全分离, 在相邻馏分中未检测到明显残留, 且回收率均较为理想。

2.3 Florisil 柱分离 PBDEs 与 PBDD/Fs

Ebert 等^[15]通过研究对比了不同填料柱, 发现氧化铝柱不能对 PBDEs 和 PBDD/Fs 这两类化合物进行很好的分离, 而 Florisil 柱能够很好的分离这两类化合物, 经不同极性溶剂淋洗后, 对 PBDEs 的去除率达到 99.5% 以上。在此研究基础上, 采用 Florisil 柱 II, 试验不同极性溶剂比例的分离和洗脱效率, 发现 120 mL 二氯甲烷-正己烷(2:98) 溶液能使 PBDEs 和 PBDD/Fs 有效分离。在 Florisil 柱中, PBDEs 的洗脱顺序基本上随 PBDEs 分子量大小从高溴代到低溴代依次洗脱。随后采用 100 mL 二氯甲烷-正己烷(60:40) 溶液可完全将 PBDD/Fs 组分洗脱下来。

2.4 方法的回收率及重复性

表 1 列出了分析方法的回收率及相对标准偏差。研究结果显示四类目标污染物的回收率较好, 其中 PCDD/Fs、PBDD/Fs、PCBs、PBDEs 的回收率分别为 61%~83%、71%~110%、68%~92% 和 81%~87% 之间。其相对标准偏差(RSD, $n=6$) 分别为 1.4%~14.2%、2.8%~14.9%、3.6%~15.2%、10.9%~17.4%。实验结果表明建立的同步分离流程较为稳定, 重复性可满足实验室质控保障体系的要求。

表 1 各化合物的加标回收率及相对标准偏差
Table 1 Spiked recoveries and relative standard deviations of compounds

Compound	Concentration $\rho / (\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1})$	Recovery $R / \%$	RSD $s_r / \%$	Compound	Concentration $\rho / (\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1})$	Recovery $R / \%$	RSD $s_r / \%$
PBDEs(BDE-CM)				CB-33	50	74	4.7
BDE-28	80	81	14.8	CB-44	50	79	5.7
BDE-47	80	86	12.8	CB-49	50	80	5.3
BDE-99	80	86	11.9	CB-52	50	76	4.9
BDE-100	80	87	11.8	CB-70	50	84	6.1
BDE-153	80	85	12.3	CB-74	50	83	5.8
BDE-154	80	86	11.8	CB-82	12.5	85	8.6
BDE-183	80	85	13.6	CB-87	50	85	6.4
BDE-209	800	87	17.4	CB-95	50	83	5.7
BDE-118	48	82	10.9	CB-99	50	84	6.1
BDE-28	80	81	14.8	CB-44	50	79	5.7
PBDD/Fs(¹³ C-Surrogate EDF-5071)				CB-101	50	85	5.7
¹³ C-2378-TBDF	5	110	2.8	CB-105	12.5	82	10.0

(续表 1)

Compound	Concentration $\rho / (\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1})$	Recovery R/%	RSD $s_r / \%$	Compound	Concentration $\rho / (\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1})$	Recovery R/%	RSD $s_r / \%$
$^{13}\text{C} - 12378\text{-PeBDF}$	5	84	8.6	CB - 110	50	86	6.2
$^{13}\text{C} - 23478\text{-PeBDF}$	5	71	14.3	CB - 118	50	85	6.0
$^{13}\text{C} - 123478\text{-HxBDF}$	5	98	14.9	CB - 128	50	87	5.6
$^{13}\text{C} - 12378\text{-PeBDD}$	5	83	5.7	CB - 132/153	75	86	5.8
PCDD/Fs($^{13}\text{C} - \text{Surrogate EDF} - 8999$)				CB - 138	50	87	5.5
$^{13}\text{C} - 2378\text{-TCDF}$	20	68	3.9	CB - 149	50	87	5.9
$^{13}\text{C} - 12378\text{-PeCDF}$	520	83	9.8	CB - 151	50	86	6.9
$^{13}\text{C} - 23478\text{-PeCDF}$	520	81	4.5	CB - 158	50	84	9.3
$^{13}\text{C} - 123478\text{-HxCDF}$	520	69	3.8	CB - 169	50	88	7.1
$^{13}\text{C} - 123678\text{-HxCDF}$	20	71	1.4	CB - 170	50	88	6.1
$^{13}\text{C} - 234678\text{-HxCDF}$	20	70	4.4	CB - 171	50	87	5.9
$^{13}\text{C} - 123789\text{-HxCDF}$	20	73	1.6	CB - 177	50	87	5.3
$^{13}\text{C} - 1234678\text{-HpCDF}$	20	66	3.0	CB - 180	50	89	4.9
$^{13}\text{C} - 1234789\text{-HpCDF}$	20	65	4.4	CB - 183	50	87	5.6
$^{13}\text{C} - 2378\text{-TCDD}$	20	67	4.5	CB - 187	50	87	5.6
$^{13}\text{C} - 12378\text{-PeCDD}$	20	80	14.2	CB - 191	50	88	5.4
$^{13}\text{C} - 123478\text{-HxCDD}$	20	71	4.1	CB - 194	50	91	5.1
$^{13}\text{C} - 123678\text{-HxCDD}$	20	75	2.8	CB - 195	50	90	5.0
$^{13}\text{C} - 1234678\text{-HpCDD}$	20	66	3.0	CB - 199/201	37.5	92	15.2
$^{13}\text{C} - \text{OCDD}$	40	61	7.7	CB - 205	50	91	5.4
PCBs(C - QME - 01)				CB - 206	50	89	4.8
CB - 17	12.5	70	7.6	CB - 208	50	91	5.6
CB - 18	50	68	3.8	CB - 209	45	89	6.2
CB - 28	50	75	4.7	$^{13}\text{C}_{12} - \text{CB} - 141$	50	89	4.8
CB - 31	37.5	70	3.6				

2.5 实际样品的分析

将方法应用于电子垃圾拆解地区实际土壤样品中多氯联苯、多溴联苯醚、氯代及溴代二噁英的同步分离测定，并分别与目前通常使用的单类化合物的分析方法^[12-14]进行比对，测试结果列于表 2。从表中可看出，与目前常用分析方法的结果相比，两者之间的分析结果相差不大于 12.5%，表明新建的同步分离方法可用于四类污染物的联合测定。

表 2 本方法与参考方法对土壤样品测定的对比结果

Table 2 Comparison for analytical results of the present and reference methods in soil sample

Compound	This method (pg/g)	Comparison method (pg/g)	Deviation (%)	Compound	This method (pg/g)	Comparison method (pg/g)	Deviation (%)
PBDEs				CB - 28	168	165	1.8
BDE - 28	415	432	-4.1	CB - 31	201	197	2.0
BDE - 47	2939	2775	5.6	CB - 33	97.4	98.7	-1.3
BDE - 99	2596	2451	5.6	CB - 44	569	577	-1.4
BDE - 100	226	211	6.6	CB - 49	298	282	5.4
BDE - 153	974	908	6.8	CB - 52	308	312	-1.3
BDE - 154	317	300	5.4	CB - 70	211	201	4.7
BDE - 183	923	978	-6.0	CB - 74	109	113	-3.7
BDE - 209	102636	107449	-4.7	CB - 82	53.7	51.7	3.7
PBDD/Fs				CB - 87	86.8	92.3	-6.3
2, 3, 7, 8-TBDF	7.4	8.0	-8.1	CB - 95	141	157	-11.3
1, 2, 3, 7, 8-PeBDF	5.1	4.8	5.9	CB - 99	75.8	73.9	2.5
2, 3, 4, 7, 8-PeBDF	5.4	5.8	-7.4	CB - 101	200	206	-3.0
2, 3, 7, 8-TBDD	0.7	0.7	0.0	CB - 105	90.4	97.3	-7.6
1, 2, 3, 7, 8-PeBDD	0.6	0.6	0.0	CB - 110	217	204	6.0
1, 2, 3, 4/6, 7, 8-HxBDD	-*	-	-	CB - 118	212	215	-1.4
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxBDD	-	-	-	CB - 128	-	-	-
PCDD/Fs				CB - 132/153	218	223	-2.3
2, 3, 7, 8-TCDF	5.1	5.6	-9.8	CB - 138	139	129	7.2
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	5.9	6.5	-10.2	CB - 149	131	133	-1.5
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	5.5	5.4	1.8	CB - 151	32.1	30.9	3.7

(续表 2)

Compound	This method (pg/g)	Comparison method (pg/g)	Deviation (%)	Compound	This method (pg/g)	Comparison method (pg/g)	Deviation (%)
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	5.1	5.1	0.0	CB-158	-	-	-
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	4.7	4.6	2.1	CB-169	-	-	-
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	4.5	4.3	4.4	CB-170	48.2	46.7	3.1
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.8	0.9	-12.5	CB-171	18.2	18.5	-1.6
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	14.4	13.9	3.5	CB-177	20.1	19.8	1.5
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	2.1	2.1	0.0	CB-180	37.5	37.1	1.1
OCDF	9.2	10.1	-9.8	CB-183	21.2	21.3	-0.5
2, 3, 7, 8-TCDD	0.8	0.7	12.5	CB-187	32.2	31.9	0.9
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	2.8	2.5	10.7	CB-191	-	-	-
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	2.1	2.0	4.8	CB-194	-	-	-
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	5.3	4.9	7.5	CB-195	-	-	-
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	5.3	5.1	3.8	CB-199/201	-	-	-
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	50.6	45.4	10.3	CB-205	-	-	-
OCDD	539	504	6.5	CB-206	-	-	-
PCBs				CB-208	-	-	-
CB-17	43	42.5	1.2	CB-209	-	-	-
CB-18	102	105	-2.9				

3 结 论

本文应用硝酸银复合硅胶柱将四类化合物(PCBs、PBDEs、PCDD/Fs、PBDD/Fs)分成含氯化物和含溴化合物两部分,再分别用 Florisil 柱对含氯化物(PCBs 和 PCDD/Fs)、含溴化合物(PBDEs 和 PBDD/Fs)进行两两分离。净化流程实现了四类化合物的分离,消除了相互间的干扰,实现了各类化合物的准确定量。方法应用于实际土壤样品中 PCBs、PBDEs、PCDD/Fs、PBDD/Fs 的同步分析,加标回收率和重现性等参数与传统方法的检测结果无明显差异,验证了方法的可靠性和结果的准确性。

参考文献:

- [1] Deng W J, Zheng J S, Bi X H, Fu J M, Wong M H. *Environ. Int.*, **2007**, 33(8): 1063-1069.
- [2] Li Y M, Zhang Q H, Ji D S, Wang T, Wang Y W, Wang P, Ding L, Jiang G B. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(4): 1030-1035.
- [3] Terauchi H, Takahashi S, Lam P K S, Min B Y, Tanabe S. *Environ. Pollut.*, **2009**, 157(3): 724-730.
- [4] Hagberg J. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(3): 376-384.
- [5] Takigami H, Suzuki G, Hirai Y, Sakai S. *Chemosphere*, **2008**, 73(2): 161-169.
- [6] Method 1614. Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS. U. S. Environmental Protection Agency.
- [7] Method 1668A. Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS. U. S. Environmental Protection Agency.
- [8] Method 1613. Tetra- through Octa- Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. U. S. Environmental Protection Agency.
- [9] Li H R, Yu L P, Sheng G Y, Fu J M, Peng P A. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(16): 5641-5646.
- [10] Liu H X, Zhang Q H, Cai Z W, Li A, Wang Y W, Jiang G B. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 557(1): 314-320.
- [11] Wen S, Gong Y, Shi T M, Shen G X, Liu J F, Chen M, Shao S W, Xu Y. *Chin. J. Anal. Sci.* (阚胜, 龚艳, 史廷明, 沈更新, 刘家发, 陈明, 邵生文, 徐盈. 分析科学学报), **2009**, 25(6): 629-633.
- [12] Bi X H, Qu W Y, Sheng G Y, Zhang W B, Mai B X, Chen D J, Yu L, Fu J M. *Environ. Pollut.*, **2006**, 144(3): 1024-1030.
- [13] Li H R, Yu L P, Zhang S K, Ren M, Sheng G Y, Fu J M, Peng P A. *Chin. J. Anal. Chem.* (李会茹, 余莉萍, 张素坤, 任曼, 盛国英, 傅家谟, 彭平安. 分析化学), **2008**, 36(1): 150-156.
- [14] Mai B X, Zeng E Y, Luo X J, Yang Q S, Zhang G, Li X D, Sheng G Y, Fu J M. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(1): 49-56.
- [15] Ebert J, Lorenz W, Bahadir M. *Chemosphere*, **1999**, 39(6): 977-986.