

液液萃取结合气相色谱 - 电子捕获检测法 (LLE-GC/ECD)测定集中式生活饮用水源地地表水中7种多氯联苯

张兰普*, 邵波昌#

云南省生态环境厅驻文山州生态环境监测站, 云南 文山

收稿日期: 2025年2月13日; 录用日期: 2025年3月12日; 发布日期: 2025年3月26日

摘 要

多氯联苯(PCBs), 是一类有机化合物, 集中式生活饮用水源地地表水中多氯联苯包含PCB1016、PCB1221、PCB1232、PCB1242、PCB1248、PCB1254、PCB1260。本文采用液液萃取结合气相色谱 - 电子捕获检测法(LLE-GC/ECD)测定集中式生活饮用水源地地表水中多氯联苯的含量。结果表明: 该方法测定集中式生活饮用水源地地表水中多氯联苯, 有很好的校正曲线($R > 0.995$), 取样量为1.0 L时, 检出限为0.0008~0.0058 $\mu\text{g/L}$, 平均加标回收率为99.5%~120.0%, 相对标准偏差($n = 9$)为0.6%~4.3%。本方法具有操作简便、灵敏度高和重复性好等特点, 为环境监测部门开展饮用水源地多氯联苯的日常监测提供了可靠的分析方法参考。

关键词

液液萃取, 液液萃取结合气相色谱 - 电子捕获检测法(LLE-GC/ECD), 集中式生活饮用水, 地表水, 多氯联苯(PCBs)

Determination of Seven Polychlorinated Biphenyls in Surface Water of Centralized Drinking Water Sources by Liquid-Liquid Extraction Coupled with Gas Chromatography-Electron Capture Detection (LLE-GC/ECD)

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 张兰普, 邵波昌. 液液萃取结合气相色谱-电子捕获检测法(LLE-GC/ECD)测定集中式生活饮用水源地地表水中7种多氯联苯[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(3): 369-377. DOI: 10.12677/aep.2025.153044

Lanpu Zhang*, Bochang Shao#

Wenshan State Environmental Monitoring Station, Yunnan Provincial Department of Ecology and Environment, Wenshan Yunnan

Received: Feb. 13th, 2025; accepted: Mar. 12th, 2025; published: Mar. 26th, 2025

Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of organic compounds. The PCBs in surface water of centralized drinking water sources include PCB1016, PCB1221, PCB1232, PCB1242, PCB1248, PCB1254, and PCB1260. This paper uses liquid-liquid extraction combined with gas chromatography-electron capture detection (LLE-GC/ECD) to determine the content of PCBs in surface water of centralized drinking water sources. The results show that this method has a good calibration curve ($R > 0.995$) for the determination of PCBs in surface water of centralized drinking water sources. When the sample volume is 1.0 L, the detection limit is 0.0008~0.0058 $\mu\text{g/L}$, the average spiked recovery rate is 99.5%~120.0%, and the relative standard deviation ($n = 9$) is 0.6%~4.3%. This method is characterized by simplicity, high sensitivity, and good repeatability, providing a reliable analytical method reference for environmental monitoring departments to conduct routine monitoring of PCBs in drinking water sources.

Keywords

Liquid-Liquid Extraction, Liquid-Liquid Extraction Combined with Gas Chromatography-Electron Capture Detection (LLE-GC/ECD), Centralized Drinking Water, Surface Water, Polychlorinated Biphenyls (PCBs)

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多氯联苯(PCBs), 是一类有机化合物, 按氯原子数或氯的百分含量分别加以标号。纯化合物为结晶态, 混合物则为油状液体。低氯化物呈液态, 流动性好, 随着氯原子数的增加, 粘稠度相应增高, 呈糖浆状乃至树脂状[1]。多氯联苯是由 209 种化学物质组成的家族, 具有半挥发性, 能够从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境或被大气颗粒物吸附, 通过大气环流远距离迁移[2]。具有较好的稳定性、耐热性以及绝缘性, 可用作润滑材料、增塑剂、杀菌剂、热载体和变压器油等, 被广泛地应用在电器的绝缘油、感压纸等各种领域。世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单参考, 多氯联苯在 1 类致癌物清单中[3]。对皮肤、牙齿、神经行为、免疫功能、肝脏有影响, 且具有生殖毒性和致畸性、致癌性[4]。多氯联苯在 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》中为集中式生活饮用水源地地表水源地特定项目, 包含 PCB1016、PCB1221、PCB1232、PCB1242、PCB1248、PCB1254、PCB1260 七种, 规定限值为 0.02 $\mu\text{g/L}$ [5]。目前, 测定水体多氯联苯的方法中, GB 3838-2002《地表水环境质量标准》推荐的方法《水和废水标准检验法(第 15 版)》[6]中方法操作繁琐, 没有相应的检出限, 对实际监测工作参考价值不高, 这也给日常监测工作带来不便。本文采用液液萃取结合气相色谱-电子捕获检测法(LLE-GC/ECD)测定集中式生活饮用水源地地表水中 7 种多氯联苯的含量, 该方法具有操作简便、灵敏度高和重复性好等特点, 满足

集中式生活饮用水源地地表水中 7 种多氯联苯的测定, 为环境监测部门开展饮用水源地多氯联苯的日常监测提供了可靠的分析方法参考。

2. 实验环节

2.1. 仪器、耗材和试剂

氮吹浓缩仪; 分液漏斗振荡器; Agilent 7890A 气相色谱仪, 具分流/不分流进样口, 配制电子捕获检测器(ECD); Agilent 19091S-433 HP-5MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 气相色谱柱; 微量注射器: 5、10、25、50、100、250、500 μ l 和 1 ml; 分液漏斗: 2 L; 全自动固相萃取装置及一般实验室常用仪器和设备。

氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$; PCBs 标准储备液: 100 mg/L (正己烷溶剂), Accustandard, Inc. 将上述储备液用正己烷稀释为质量浓度为 5 mg/L PCBs 标准使用溶液; 正己烷(色谱纯); 丙酮(农残级); 氯化钠与无水硫酸钠: 均为优级纯, 使用前用马弗炉于 400 $^{\circ}$ C 烘烤 6 h, 冷却后保存于洁净的试剂瓶, 将试剂瓶放于干燥皿中; 硅酸镁固相小柱。

2.2. 仪器分析条件

本研究采用配备电子捕获检测器(ECD)的 Agilent 7890A 气相色谱系统进行分析。色谱分离在 Agilent HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, 部件号: 19091S-433)上完成, 载气选用高纯氮气(99.999%), 流速恒定于 1.0 mL/min。进样系统设置为不分流模式, 进样体积 1.0 μ L, 进样口与检测器温度均维持在 280 $^{\circ}$ C。程序升温条件设定如下: 初始温度 100 $^{\circ}$ C (无保持时间), 以 8 $^{\circ}$ C/min 升温至 180 $^{\circ}$ C 后立即以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C, 最终温度保持 20 min (针对 PCB1260 同系物分析时保持时间延长至 60 min)。实验前按标准操作流程启动系统: 首先开启高纯氮气气源, 确认压力稳定在 0.6 MPa 后启动色谱主机。系统完成初始化自检后执行基线稳定程序, 持续运行 2~3 小时至检测信号基线漂移值稳定在 300 μ V 以下, 确认系统性能参数符合分析方法验证要求后方可进行样品分析。

2.3. 样品

2.3.1. 样品的采集

采样瓶为具聚四氟乙烯衬里的 1L 棕色玻璃瓶, 采样瓶使用前应用洗涤剂洗涤, 然后用水冲洗, 再用丙酮清洗一次, 最后用二氯甲烷或正己烷清洗一次, 400 $^{\circ}$ C 烘干。采样时用采样瓶直接采集样品至瓶满为止, 不要用样品洗涤采样瓶。每批样品应带一个全程序空白, 每 10 个样品需采集一个平行样。采集完水样后应在样品瓶上立即贴上标签, 4 $^{\circ}$ C 保存。如果水中有余氯, 则每升样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠。

2.3.2. 样品的保存

样品在 4 $^{\circ}$ C 冰箱中可保存 7 天。萃取后如暂不分析, 样品可保存 40 天($< -20^{\circ}$ C 条件下避光存放)。

2.3.3. 试样的制备 - 液液萃取

试样前处理方式采用液液萃取, 其原理是利用物质在两个不混溶的溶剂中溶解度不同来进行分离, 影响方式包括搅拌或震荡强度和接触时间, 通过反复多次实验, 本实验萃取条件为, 量取 1 L 水样倒入 2 L 的分液漏斗, 加入 30 g NaCl, 轻轻振摇直至 NaCl 完全溶解。往分液漏斗中加入 60 ml 正己烷, 振幅 40 mm, 转速为 260 转/min, 垂直震荡萃取 5 min, 时间过短可能导致萃取不完全, 而时间过长则可能引入其他杂质或导致溶剂损失, 并注意放气。静置 10 min, 如静置时间过短, 会导致溶剂损失, 导致萃取不完全, 使有机相分层。将正己烷放出, 使用三角烧瓶收集。为提高萃取效率, 再往水相中加入 60 ml 正己烷, 重复 2 次上述液液萃取过程。合并 3 次正己烷萃取液。

将有机相通过适量无水硫酸钠脱水, 收集于浓缩瓶中, 氮吹浓缩至 0.5 ml 左右, 转移到进样小瓶中, 浓缩瓶用少量正己烷洗涤, 洗涤液转移到进样小瓶中, 用正己烷定容至 1 ml, 进行 GC-ECD 分析。

如果样品严重乳化, 需要采用如搅动、离心、冷冻、玻璃棉过滤等手段完成两相分离。可根据样品乳化程度选择适合的破乳方法。对于轻度乳化的样品, 可以在水平方向上用玻璃棒搅动或缓慢地旋转摇动分液漏斗, 消除界面处的“泡沫”, 促进分层。对于中重度乳化的样品, 可将乳化混合物移入离心分离机中, 进行高速离心分离。实验证明该方法效果明显且省时; 也可以将乳浊液加盖放置冷冻, 乳浊液会分离成有机层和冰冻层两层。这种方法虽然有效, 但对于赶进度的实验可能不太适用。还可以使用玻璃棉过滤或直接过滤, 以去除乳化层。若水样中的悬浮物>1%, 需要静置分离, 分离后取上清液按上述方法进行提取。

2.4. 标准曲线的绘制

质量浓度为 5 mg/L PCBs (PCB1016、PCB1221、PCB1232、PCB1242、PCB1248、PCB1254、PCB1260) 标准使用溶液。分别取上述标准使用溶液 10 μ L、20 μ L、40 μ L、80 μ L、100 μ L 用正己烷定容到 1.0 mL, 配制得到浓度为 50 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L、400 μ g/L、500 μ g/L 标准系列质量浓度。

按照 1.2 仪器分析条件, 将配制好的 5 个浓度校准曲线系列样品由低浓度到高浓度依次测定, 在每种 PCBs 指纹峰中选择 3 个定量峰分别进行定量, 取这 3 个定量峰定量结果的平均值为最终定量结果。以目标物的质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。

3. 结果与讨论

3.1. 多氯联苯色谱图

在本方法规定的条件下, 目标化合物的色谱图见图 1~7。由图 1~7 可知, 7 种多氯联苯峰尖锐且分离良好。

3.2. 标准曲线方程、检出限及测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)附录 A.1 规定, 进行方法检出限和测定下限分析。

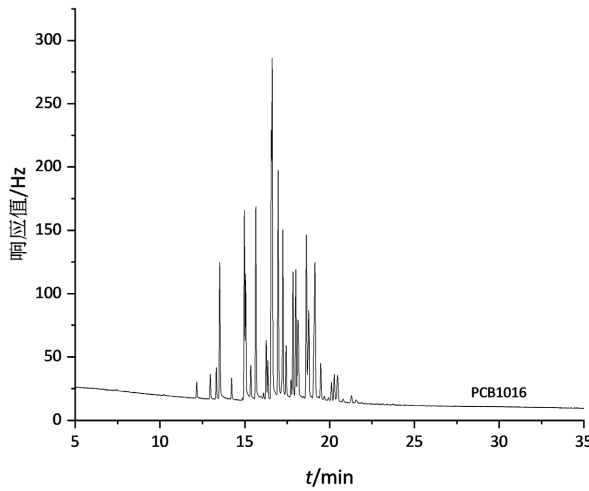


Figure 1. Chromatogram of the standard sample of PCB1016
图 1. PCB1016 标准样品色谱图

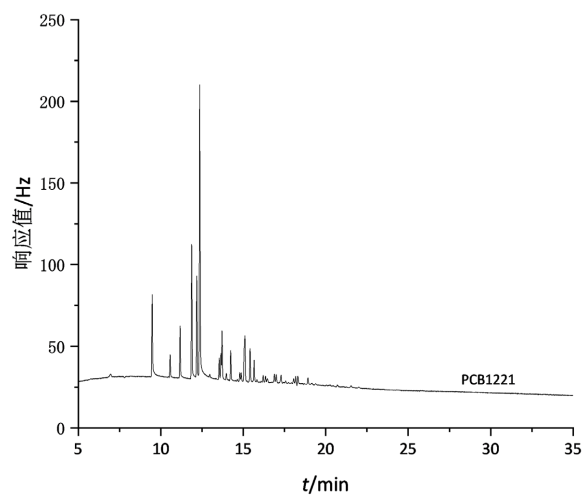


Figure 2. Chromatogram of the standard sample of PCB1221

图 2. PCB1221 标准样品色谱图

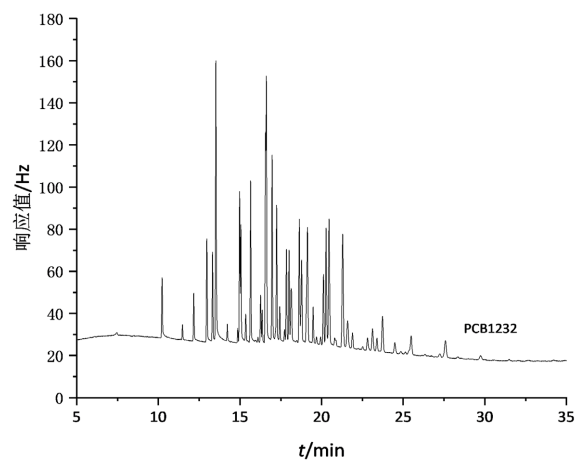


Figure 3. Chromatogram of the standard sample of PCB1232

图 3. PCB1232 标准样品色谱图

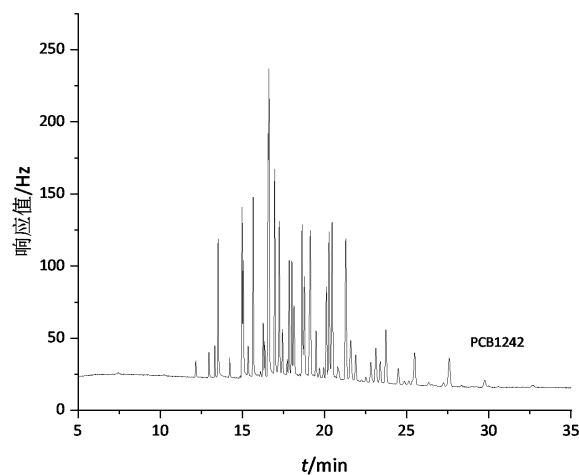


Figure 4. Chromatogram of the standard sample of PCB1242

图 4. PCB1242 标准样品色谱图

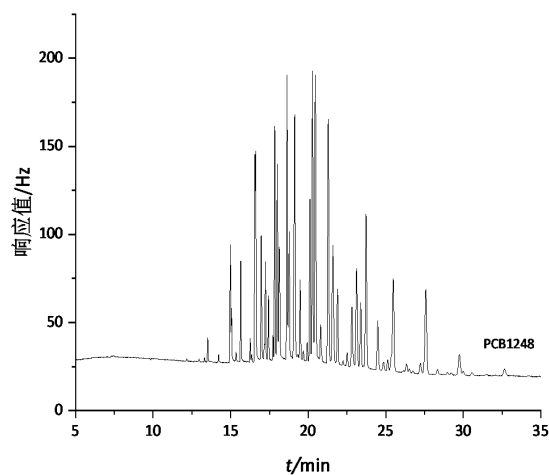


Figure 5. Chromatogram of the standard sample of PCB1248
图 5. PCB1248 标准样品色谱图

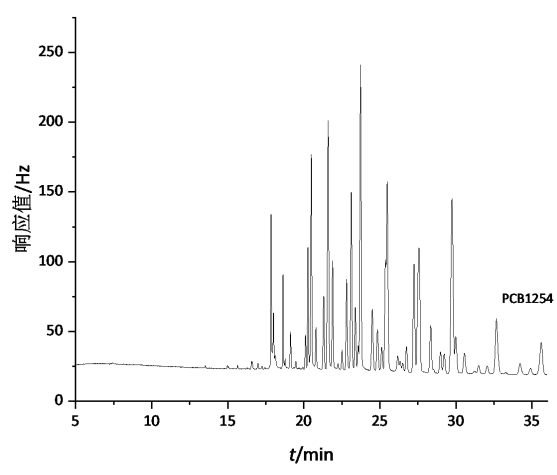


Figure 6. Chromatogram of the standard sample of PCB1254
图 6. PCB1254 标准样品色谱图

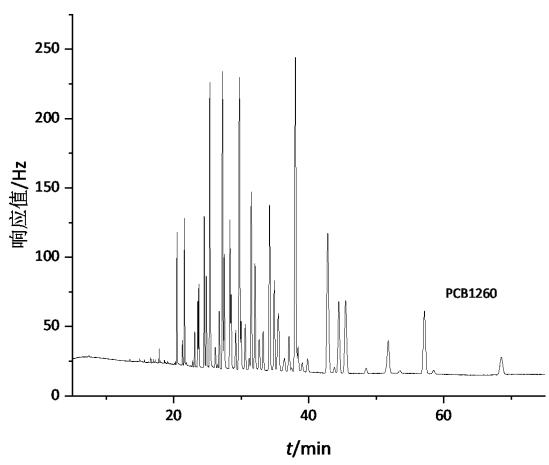


Figure 7. Chromatogram of the standard sample of PCB1260
图 7. PCB1260 标准样品色谱图

空白试验中均未检出 7 种 PCBs, 按照标准方法 HJ 168 要求, 对浓度含量为 0.040 $\mu\text{g/L}$ 的 1 L 空白加标样品进行 11 次重复性测定。将测定结果, 按公式(1)计算方法检出限。以 4 倍的检出限作为测定下限, 即

$$\begin{aligned} RQL &= 4 \times MDL \\ MDL &= t(n-1, 0.99) \times S \end{aligned} \quad (1)$$

式中: MDL ——方法检出限; $t(10, 0.99)$ ——自由度为 $n-1$ (n 为测定次数 11), 置信度为 99% 时的 t 分布(单侧)的系数, 值为 2.764; S —11 次重复性测定的标准偏差。11 次测定结果见表 1。由表 1 可知, 7 种多氯联苯具有良好的线性, 相关系数 $r \geq 0.995$, 检出限在 0.0008~0.0058 $\mu\text{g/L}$ 之间。

Table 1. Results of method standard curve equation, detection limit and determination lower limit
表 1. 方法标准曲线方程、检出限及测定下限结果

项目	校准曲线方程	相关系数(r)	0.040 $\mu\text{g/L}$		方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			平均值	标准偏差 S		
PCB1016	$y = 1.03269x + 10.86574$	0.9992	0.039	0.0010	0.0028	0.0112
	$y = 1.34449x + 12.14087$	0.9994				
	$y = 1.00195x + 6.10196$	0.9995				
PCB1221	$y = 0.496055x + 4.90539$	0.9994	0.038	0.0013	0.0036	0.0144
	$y = 0.338543x + 2.74871$	0.9994				
	$y = 1.13306x + 10.86574$	0.9988				
PCB1232	$y = 0.915728x + 1021658$	0.9988	0.040	0.0021	0.0058	0.0232
	$y = 0.497336x + 4.64862$	0.9989				
	$y = 0.608055x + 6.64436$	0.9987				
PCB1242	$y = 0.797285x + 8.72246$	0.9989	0.039	0.0003	0.0008	0.0032
	$y = 0.998154x + 11.48937$	0.9990				
	$y = 1.05750x + 8.48657$	0.9993				
PCB1248	$y = 1.17428x + 17.13456$	0.9988	0.041	0.0006	0.0017	0.0068
	$y = 1.41409x + 17.26796$	0.9991				
	$y = 1.72597x + 21.10192$	0.9991				
PCB1254	$y = 1.50434x + 22.53085$	0.9981	0.038	0.0010	0.0028	0.0112
	$y = 2.16001x + 34.65372$	0.9981				
	$y = 2.52206x + 28.77701$	0.9989				
PCB1260	$y = 2.97014x + 47.05863$	0.9983	0.038	0.0005	0.0014	0.0056
	$y = 3.28552x + 57.90560$	0.9980				
	$y = 4.24441x + 72.17667$	0.9981				

3.3. 精密度、正确度分析

对 7 种 PCBs 浓度含量为 0.060 $\mu\text{g/L}$ 、0.160 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 、0.400 $\mu\text{g/L}$ 的 1 L 空白加标样品进行 9 次重复性测定。计算相对标准偏差与加标回收率, 测定结果见表 2。由表 2 可知, 对 7 种 PCBs 准确度

在 98.5%~110%之间, 精密度在 0.6%~4.3%之间; 具有良好的准确度和精密度。

Table 2. Results of precision and accuracy analysis
表 2. 精密度、正确度分析结果

项目名称	0.060 µg/L			0.160 µg/L			0.200 µg/L			0.400 µg/L		
	均值	RSD%	平均加标回收率%	均值	RSD%	平均加标回收率%	均值	RSD%	平均加标回收率%	均值	RSD%	平均加标回收率%
PCB1016	0.064	1.3	107	0.161	1.5	101	0.196	1.7	98.5	0.401	1.9	100
PCB1221	0.061	2.1	102	0.160	0.9	100	0.199	2.4	99.5	0.400	1.4	100
PCB1232	0.060	3.1	100	0.162	2.4	101	0.206	3.6	103	0.410	1.0	102
PCB1242	0.064	1.0	107	0.167	2.3	104	0.212	3.3	106	0.411	1.1	103
PCB1248	0.066	1.5	110	0.166	0.6	104	0.208	1.2	104	0.418	2.6	104
PCB1254	0.063	4.3	105	0.162	1.3	101	0.212	2.1	106	0.408	1.7	102
PCB1260	0.062	1.8	103	0.165	2.7	103	0.201	2.1	100	0.399	1.1	99.8

4. 实际样品测定

按照本方法的要求, 采集我市某集中式生活饮用水源地地表水源地的实际样品按照 1.3 步骤进行测定。实际样品测定结果见表 3。

Table 3. Results of actual sample determination
表 3. 实际样品测定结果

监测项目	样品类型	样品测定结果(µg/L)	平行样测定结果(µg/L)	加标样(0.200 µg/L)测定结果(µg/L)	加标回收率(%)
PCB1016	集中式生活 饮用水地表水	未检出	未检出	0.217	108
PCB1221		未检出	未检出	0.204	102
PCB1232		未检出	未检出	0.241	120
PCB1242		未检出	未检出	0.199	99.5
PCB1248		未检出	未检出	0.221	112
PCB1254		未检出	未检出	0.221	110
PCB1260		未检出	未检出	0.209	104

由表 3 可见在所测试的集中式生活饮用水源地地表水中均未检出多氯联苯。回收率在 99.5%~120%之间; 有较高的准确度, 具有很强的实用性, 符合分析测试要求, 适用于集中式生活饮用水源地地表水中 7 种多氯联苯的测定。

5. 结语

本研究建立了液液萃取结合气相色谱 - 电子捕获检测法(LLE-GC/ECD)测定集中式生活饮用水源地地表水中 7 种多氯联苯的分析方法。通过系统优化实验条件, 开展方法验证与实际水样检测, 实验所需仪器、标准物质及关键试剂均为实验室常规配置或市售产品。严格实施的质量控制措施有效保障了数据

的准确性, 方法验证结果显示: 方法检出限为 0.0008~0.0058 $\mu\text{g/L}$, 测定下限 0.0032~0.0232 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率 99.5%~120%, 相对标准偏差 $<5\%$, 本方法具有操作简便、灵敏度高和重复性好等特点, 为环境监测部门开展饮用水源地多氯联苯的日常监测提供了可靠的分析方法参考。

参考文献

- [1] 王箴. 化工辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 186.
- [2] 环境保护部. 国家污染物环境健康风险名录——化学第一分册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [3] International Agency for Research on Cancer (2018) IARC Monographs Volume 118: Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls. IARC Press.
<https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Polychlorinated-Biphenyls-And-Polybrominated-Biphenyls-2018>
- [4] 丁晓雯, 柳春红. 食品安全学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2011: 140-145.
- [5] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB3838-2002 [S]. 北京: 中国环境出版集团出版社, 2021.
- [6] 水和废水标准检验法[M]. 第 15 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.