

超声波萃取-分散固相萃取净化-气相色谱 电子捕获法测定土壤或底泥中的多氯联苯

胡红美 郭远明* 郝青 孙秀梅 金衍健 钟志 李铁军

(浙江省海洋水产研究所, 浙江省海洋渔业资源可持续利用技术研究重点实验室, 舟山 316021)

摘要 采用超声波萃取、分散固相萃取净化结合气相色谱电子捕获检测法,建立了快速测定环境土壤或底泥中7种指示性多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)的方法。根据提取液的颜色,灵活选择是否增加浓 H_2SO_4 净化步骤,并对分散固相萃取净化过程中吸附剂的种类和用量进行了优化。当提取液颜色基本无色透明时,仅选用150 mg *N*-丙基乙二胺(Primary secondary amine, PSA)吸附剂进行分散固相萃取净化(即一步净化),否则提取液先经过浓 H_2SO_4 净化,再采用100 mg PSA吸附剂进行分散固相萃取净化(即两步净化)。整个分散固相萃取净化过程不超过5 min,前处理时间显著缩短。结果表明,在1.25~100 $\mu g/L$ 浓度范围内,7种PCBs峰面积与浓度呈线性相关,相关系数为0.9990~0.9999,检出限为0.02~0.03 $\mu g/kg$,样品经两步净化和一步净化时,7种PCBs不同浓度加标水平回收率分别为72%~107%和88%~115%,相对标准偏差分别为3.5%~5.8%和3.7%~6.9% ($n=5$),已成功应用于舟山朱家尖某菜地土壤样品和岱衢洋海域底泥样品检测,且检测结果与国家标准方法保持一致。本方法简单快速,高效,基体干扰小,灵敏度、准确度、精密密度均满足土壤或底泥中PCBs的定量分析要求。

关键词 超声波萃取;分散固相萃取净化;气相色谱电子捕获检测法;多氯联苯;土壤;底泥

1 引言

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)作为一种典型的持久性有机污染物广泛分布在水、大气、土壤、底泥、生物体等环境介质中,对人体有较强的“三致作用”,曾被作为热交换剂、润滑剂、变压器和电容器内的绝缘介质、增塑剂、石蜡扩充剂、粘合剂、有机稀释剂、除尘剂、切割油以及无碳复写纸等重要的化工产品,广泛应用于电力、塑料加工、化工和印刷等领域,给人类健康和生态环境构成巨大威胁,是2001年5月《斯德哥尔摩公约》12种优先控制污染物之一^[1,2]。尽管PCBs已停止使用多年,但由于其持久性和疏水性等特性导致其在环境中残留并积累。土壤和底泥是PCBs在环境中迁移转化的重要载体、归宿地和积蓄库。因此,分析测定土壤或底泥中PCBs有十分重要的意义。

目前,国内外主要采用振荡萃取、索氏提取(SOX)^[3]、超声波萃取(USE)^[4,5]、微波辅助萃取(MWE)^[5-9]、加速溶剂萃取(ASE)^[10-12]、超临界流体萃取^[13,14]、亚临界水萃取^[9,15]等萃取技术,结合浓 H_2SO_4 磺化净化^[3,4,7]、固相萃取(SPE)^[4-7,9,11,12]、凝胶渗透色谱(GPC)^[5,16]、固相微萃取(SPME)^[15,17,18]、顶空固相微萃取(HS SPME)^[19,20]、分散液液微萃取(DLLME)^[21]等一种或两种净化方法,再采用气相色谱电子捕获检测法、气相色谱-质谱法、气相色谱串联质谱法等技术进行土壤或底泥中PCBs检测。

土壤或底泥样品基体复杂,前处理及净化步骤成为样品中PCBs残留分析的关键。分散固相萃取(DSPE)具有快速、简单、便宜、有效、可靠和安全的特点,已逐步应用到各种农副产品和环境介质中各种有机污染物检测^[22-27]。但目前尚未有文献报道将分散固相萃取应用于土壤或沉积物样品中PCBs分析净化。本研究采用超声波萃取、分散固相萃取净化、气相色谱电子捕获检测法(GC-ECD)测定土壤或底泥中7种“指示性PCB”单体(PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138和PCB180)含量,取得了比较满意的效果,为进一步研究多氯联苯的暴露水平和环境行为奠定了基础。

2015-07-07 收稿;2015-11-16 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21407127)和浙江省自然科学基金(Nos. LQ13C200004, LQ14B070002)资助项目

* E-mail: yuanming_guo@126.com

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC-450 气相色谱仪(美国 Varian 公司),配置电子捕获检测器(ECD),Varian Star50C 色谱工作站。KQ-500B 超声波萃取仪(郑州宝晶电子科技有限公司),MS2 涡旋混合器(德国 IKA 公司),Centrifuge 5810 高速离心机(德国 Eppendorf 公司),R-215 旋转真空蒸发仪(瑞士 Büchi 公司),Labconco 冷冻干燥机(美国 Labconco 公司)。N-丙基乙二胺吸附剂(Primary secondary amine,PSA,粒径 50 μm)、 C_{18} 吸附剂(粒径 50 μm),均购自上海安谱科学仪器有限公司。

7 种多氯联苯混合标准溶液(2.0 mg/L,SB05-174-2008,农业部环境保护科研监测所);丙酮、正己烷(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司);无水 Na_2SO_4 (优级纯,国药集团化学试剂有限公司,使用前 550 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h)。7 种多氯联苯混合标准使用液(100 $\mu\text{g}/\text{L}$):取 0.5 mL 的 7 种多氯联苯混合标准溶液,用正己烷定容至 10 mL,配制成 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准使用液,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 储存。

2.2 色谱条件

CD-5MS 毛细管气相色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);进样方式:开始不分流进样,0.75 min 后分流比为 50:1;载气:高纯氮气(99.999%);流速:2.0 mL/min;进样口温度:260 $^{\circ}\text{C}$;ECD 检测器温度:300 $^{\circ}\text{C}$;程序升温条件:柱初始温度 120 $^{\circ}\text{C}$,保持 1.0 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 1.0 min;总运行时间 32 min;进样体积:1 μL 。

2.3 实验方法

2.3.1 样品采集与制备 分别采集舟山朱家尖某块菜地的土样和舟山岱衢洋海域的泥样,用洁净的铝箔包装并密封于聚乙烯袋子中,然后用便携式冷藏箱运回实验室。

将采集好的待测样品置于冻干机中干燥,24 h 后将样品取出,完成对样品的干燥,将此干燥好的样品研磨,过 100 目不锈钢筛,置于干燥器内待测。

2.3.2 样品前处理 准确称取 10.00 g 待测泥样,置于 50 mL 离心管中,加入 30 mL 正己烷,涡旋 2 min,以 480 W 功率于 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下连续超声提取 30 min,根据需要加入铜粉超声脱硫,6000 r/min 高速离心 5 min。提取液中加入 2 mL 浓 H_2SO_4 ,振荡 2 min,静置分层,弃去下层浓 H_2SO_4 废液,根据需要,可多次加浓 H_2SO_4 净化,至浓 H_2SO_4 层无色。用 30 g/L Na_2SO_4 溶液洗涤正己烷提取液至中性,提取液经无水 Na_2SO_4 脱水,35 $^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸发至干,加入 1 mL 正己烷溶解,转移至含 100 mg PSA 的具塞离心管中,涡旋 30 s,6000 r/min 高速离心 2 min,取 1 μL 上清液进行测试(当提取液基本无色透明时,无需浓 H_2SO_4 净化步骤,只需加入 150 mg PSA 吸附剂)。

3 结果与讨论

3.1 萃取方式的选择

振荡萃取、索氏提取等传统的萃取方法处理周期长、溶剂消耗量大。微波辅助萃取、加速溶剂萃取、超临界流体萃取等仪器和技术成本相对较高。超声波萃取法不仅能有效地将结构稳定的有机物从固体样品中萃取出来,且具有效率高、仪器价格便宜、操作简单等优点,目前用超声波萃取土壤或底泥中多氯联苯已有不少报道。综合考虑,本研究选择超声波萃取法萃取土壤或底泥中的多氯联苯。

3.2 净化方式的选择

GPC 净化设备相对昂贵,处理周期较长,且需消耗大量洗脱溶剂。固相微萃取和顶空固相微萃取、萃取头成本较高,萃取涂层易磨损,萃取后样品需要解析,使用寿命较短,多次使用存在交叉污染问题,且固相微萃取不能直接用于固体样品的处理,必须先经液-固萃取。分散液液微萃取主要适合简单液体基质样品,对于复杂固体基质需要处理转化为液体基质,且易产生基质效应。因而,对于土壤或底泥中的色素、油脂等杂质多采用浓 H_2SO_4 净化后再结合固相萃取净化。浓 H_2SO_4 净化法可以除去大多数油脂、色素等干扰杂质,但始终有杂质对 PCB52 有干扰,有时对 PCB28 也会有干扰。而固相萃取法净化效果较好,但操作复杂,需进行萃取柱活化、上样、淋洗、洗脱等过程,耗时较长,不适合批量样品处理。

本研究采用分散固相萃取替代固相萃取过程,只需要在萃取浓缩液中加入适量合适吸附剂吸附杂质,便可达到净化目的。该分散固相萃取过程只需 5 min,而常规固相萃取通常需要 50 min,大大缩短了前处理时间。此外,当样品经过超声波萃取后,若提取液基本无色透明,即可省去浓 H_2SO_4 净化,只需进行分散固相萃取便可达到净化效果。这是因为在此种情况下,无论是否进行浓 H_2SO_4 净化,影响目标化合物检测的主要因素均是 PCB28 和 PCB52 附近的杂质。但如果提取液颜色较深时,必须先进行浓 H_2SO_4 净化,以除去大多数杂质干扰,否则将影响分散固相萃取净化效果。提取液颜色越深,说明所含的油脂、色素等杂质越多,净化时需要的浓 H_2SO_4 也越多。根据少量多次的原则,先加入 2 mL 浓 H_2SO_4 ,此时浓 H_2SO_4 与杂质会发生磺化反应,静置分层,弃去下层浓 H_2SO_4 废液;若提取液基本变无色,说明浓 H_2SO_4 净化已基本完成;此时若再加入浓 H_2SO_4 ,浓 H_2SO_4 层也将基本保持无色。

3.3 固相吸附剂种类和用量的选择

比较了 100 mg PSA 吸附剂和 100 mg C_{18} 吸附剂的净化效果(图 1)。结果表明, C_{18} 吸附剂对 PCB28、PCB52 附近杂质无净化效果,PSA 吸附剂能有效消除杂质对 PCB28、PCB52 检测的干扰。这可能是因为 PSA 吸附剂能有效除去影响目标物检测的碳水化合物、脂肪酸、有机酸、酚类、糖类以及一些极性色素的干扰, C_{18} 吸附剂主要用于去除脂肪和酯类等非极性干扰物,而浓 H_2SO_4 净化已除去大多数的色素和脂肪,且无论是否进行浓 H_2SO_4 净化,PCB28 与 PCB52 出峰位置均会存在一定程度的杂质干扰。

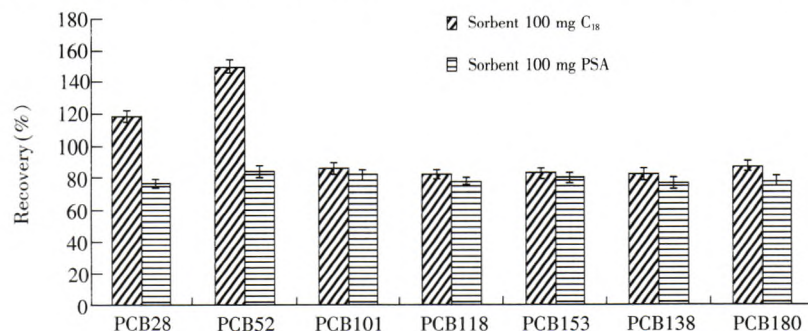


图 1 两步净化时 C_{18} 、PSA 吸附剂对 7 种多氯联苯的净化回收率影响

Fig. 1 Recoveries of 7 polychlorinated biphenyls (PCBs) purified with C_{18} vs. primary second aryamine (PSA) under two-step purification

PCB28: 2,4,4'-三氯联苯(2,4,4'-Trichlorobiphenyl); PCB52: 2,2',5,5'-四氯联苯(2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl); PCB101: 2,2',4,5,5'-五氯联苯(2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl); PCB118: 2,3',4,4',5-五氯联苯(2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl); PCB153: 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl); PCB138: 2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl); PCB180: 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)。

考察 PSA 吸附剂用量(0 ~ 200 mg)对净化效果的影响(图 2)。结果表明,随着 PSA 吸附剂用量的增加,净化效果有所改善;当达到一定程度后,再增加吸附剂用量,回收率变化不大。但由于 PSA 吸附剂会吸附一定量的正己烷,PSA 剂量增加,离心分离后,上清液减少。本研究中,样品若经两步净化(浓 H_2SO_4 净化+分散固相萃取净化)时,选择 100 mg PSA;若经一步净化(仅分散固相萃取净化)时,选择 150 mg PSA。既能达到较好的净化效果,又能保证较高的回收率。

另外,由于 PSA 吸附剂不会吸附 PCBs,样品中 PCBs 含量差异巨大时,加入 PSA 的量对测定结果无影响。而对于高含量有机质的土壤或沉积物,第一步浓 H_2SO_4 净化已除去大多数的色素、油脂类杂质,第二步分散固相萃取净化时,PSA 吸附剂可有效除去碳水化合物、有机酸等有机质,本研究提出的两步净化也适合高有机质样品。

3.4 方法评价

3.4.1 方法的线性范围及检出限 将配制好的 1.25, 2.5, 5, 10, 50 和 100 $\mu g/L$ 的 6 个浓度梯度的标准溶液,按照样品分析相同的色谱条件进行 GC-ECD 分析。用外标法绘制出浓度-峰面积标准曲线。7 种多氯联苯在 1.25 ~ 100 $\mu g/L$ 范围内呈良好线性关系,相关系数为 0.9990 ~ 0.9999。各组分的线性

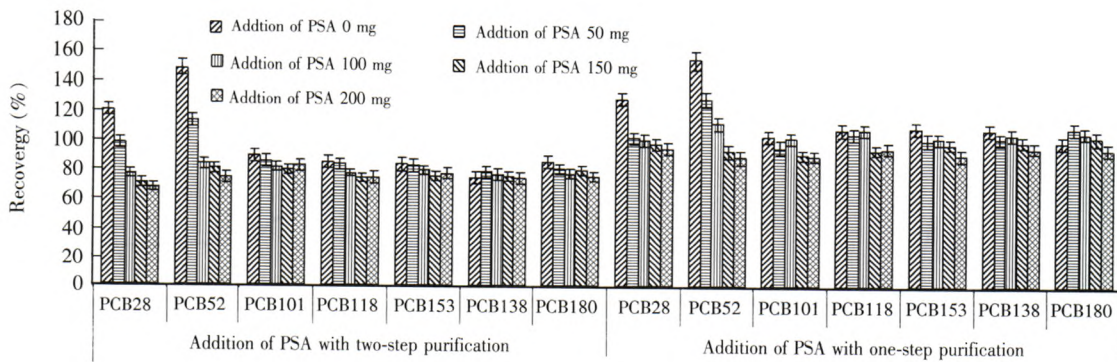


图 2 两步净化和一步净化时不同剂量 PSA 吸附剂对 7 种多氯联苯的净化回收率影响

Fig.2 Recoveries of 7 PCBs purified with different amounts of PSA under two-step purification and one-step purification

范围、线性回归方程及相关系数见表 1, 根据 3 倍信噪比测得 7 种多氯联苯的检出限为 0.02 ~ 0.03 μg/kg。7 种多氯联苯的标准气相色谱图见图 3。

3.4.2 实际样品分析、方法的精密度和回收率 分别准确称取舟山朱家尖某菜地采集的 2 个土样(样品 1 和 2)和舟山岱衢洋海域 6 个采样点采集的泥样(样品 3 ~ 8) 10.00 g, 进行 3 次平行测定, 根

据 8 个样品的提取液颜色, 样品 1 和 2 需要两步净化, 样品 3 ~ 8 只需要一步净化, 结果均未检出 7 种多氯联苯。在其中 2 个样品(样品 1 和 3)中分别加入 12.5, 100 和 1000 μL 的 100 μg/L 多氯联苯混合标准使用液, 配制成低(0.125 μg/kg), 中(1.00 μg/kg)和高(10.0 μg/kg)3 种浓度的标样, 分别进行 5 次重复测定, 精密度和回收率的结果见表 2。结果表明, 样品 1 和 3 中 7 种 PCBs 回收率范围分别为 72% ~ 107% 和 88% ~ 115%, RSDs 范围分别为 3.5% ~ 5.8% 和 3.7% ~ 6.9%, 准确度和精密度均满足分析方法要求。总体而言, 样品 3 的加标回收率比样品 1 略高, 这可能是两步净化效果更好, 但损失也更大一些。图 4 为样品 1 和加标样品 1 的气相色谱图; 图 5 为样品 3 和加标样品 3 的气相色谱图。由图 4 和图 5 可知, 经过 PSA 吸附剂快速分散固相萃取后, 杂质对目标化合物峰基本无干扰。

为进一步验证方法的准确性, 采用《GB 17378.5-2007 海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析 15 多氯联苯(PCBs)——气相色谱法》对岱衢洋海域采集的底泥样品、加标底泥样品和进行测定; 采用《DB32/T 2206-2012 土壤中多氯联苯的测定 气相色谱法》对朱家尖地区采集的土壤样品、加标土壤样品进行检测, 实际样品测定结果也均为未检出, 加标底泥、土壤样品回收率范围分别为 79% ~ 117% 和 75% ~ 112%。因此, 本研究方法与标准方法检测结果保持一致, 但标准方法所采用的层析柱/固相萃取柱净化法需要活化、上样、淋洗、洗脱, 并再次浓缩等步骤, 操作繁琐。

表 1 回归方程, 线性范围, 相关系数和检出限

Table 1 Regression equation, linear range and detection limit

分析物 Analyte	回归方程 Regression equation	线性范围 Linear range (μg/L)	相关系数 Correlation coefficient (R ²)	检出限 Detection limit (μg/kg)
PCB28	y = 5119.5x + 3010.7	1.25 ~ 100	0.9995	0.025
PCB52	y = 3339.5x + 2614.6	1.25 ~ 100	0.9990	0.030
PCB101	y = 4722.5x + 3390.1	1.25 ~ 100	0.9994	0.025
PCB118	y = 6103.7x + 1102.6	1.25 ~ 100	0.9996	0.020
PCB153	y = 6299.4x + 138.42	1.25 ~ 100	0.9998	0.020
PCB138	y = 5740.5x + 616.52	1.25 ~ 100	0.9999	0.020
PCB180	y = 5138x + 2316.2	1.25 ~ 100	0.9996	0.025

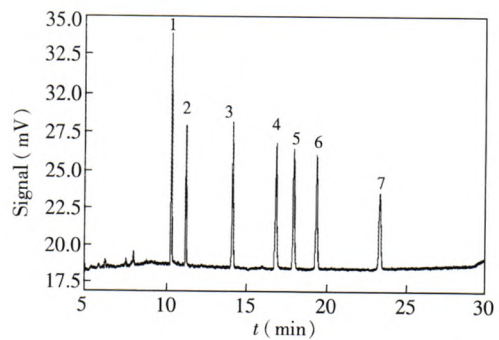


图 3 7 种多氯联苯(10 μg/L)的标准色谱图

Fig.3 Standard chromatogram of 7 PCBs (10 μg/L)

1. PCB28; 2. PCB52; 3. PCB101; 4. PCB118; 5. PCB153; 6. PCB138; 7. PCB180.

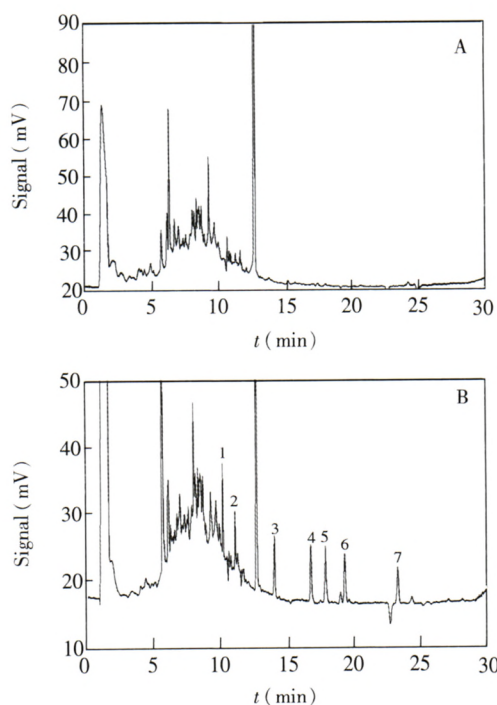


图4 样品1(A)和加标样品1(1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$) (B)的标准色谱图

Fig. 4 Chromatogram of (A) sample 1 and (B) spiked sample 1 with 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ of 7 PCBs

1. PCB28; 2. PCB52; 3. PCB101; 4. PCB118; 5. PCB153; 6. PCB138; 7. PCB180.

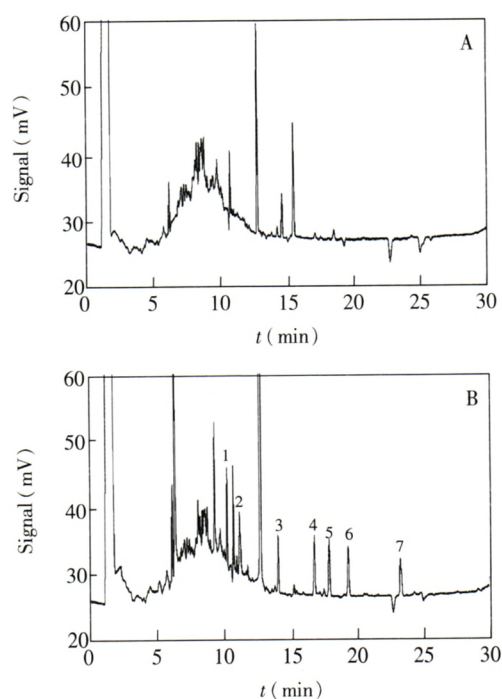


图5 样品3(A)和加标样品3(1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$) (B)的标准色谱图

Fig. 5 Chromatogram of (A) sample 3 and (B) spiked sample 3 with 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ of 7 PCBs

1. PCB28; 2. PCB52; 3. PCB101; 4. PCB118; 5. PCB153; 6. PCB138; 7. PCB180.

表2 样品1和样品3中7种多氯联苯不同浓度加标水平下的加标回收率和方法的精密度

Table 2 Recoveries and RSDs of spiked 7 PCBs at different concentration levels in sample 1 and sample 3 by the proposed method

分析物 Analyte	样品1 加标水平 Spiked level of sample 1								
	0.125 $\mu\text{g}/\text{kg}$			1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$			10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		
	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)
PCB28	0.090	72	4.5	0.770	77	3.9	7.86	79	4.3
PCB52	0.124	99	5.8	0.838	84	4.7	9.44	94	5.5
PCB101	0.098	78	3.9	0.821	82	4.2	7.92	79	3.8
PCB118	0.108	86	4.2	0.783	78	3.5	8.46	85	4.6
PCB153	0.104	83	4.8	0.796	80	4.1	7.76	78	4.2
PCB138	0.134	107	4.5	0.768	77	5.3	8.74	87	4.9
PCB180	0.098	78	3.7	0.781	78	4.4	7.84	78	3.5
分析物 Analyte	样品3 加标水平 Spiked level of sample 3								
	0.125 $\mu\text{g}/\text{kg}$			1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$			10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		
	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)
PCB28	0.114	91	4.8	0.984	98	4.1	9.82	98	4.8
PCB52	0.130	104	6.9	0.928	93	5.8	8.84	88	5.3
PCB101	0.120	96	4.5	0.912	91	3.9	11.2	112	4.6
PCB118	0.132	106	4.2	0.944	94	4.1	10.9	109	4.8
PCB153	0.125	100	5.3	0.976	98	3.7	10.4	104	5.2
PCB138	0.126	101	5.1	1.00	100	4.2	11.5	115	5.6
PCB180	0.128	102	4.5	1.032	103	4.8	9.65	97	4.3

4 结论

采用正己烷超声波萃取法提取土壤或底泥中的多氯联苯,并根据提取液的颜色判断是否需要浓 H_2SO_4 净化,再采用分散固相萃取快速净化后,进行GC-ECD分析。实验结果表明,当提取液基本无色透明时,可直接使用适量的PSA吸附剂实现快速分散固相萃取净化,否则分散固相萃取净化前增加浓 H_2SO_4 净化步骤。本方法简单、快速、灵敏度高、重现性好,回收率令人满意,适用于批量样品处理。

References

- 1 Pentti N, Heli L, Antti H, Kirsi V, Arja R. *Chemosphere*, **2013**, 91(2): 131-138
- 2 LIU Bei-Bei, CHEN Jian-Feng, ZHANG Yong. *Journal of Environment and Health*, **2009**, 26(1): 90-92
刘贝贝, 陈剑峰, 张勇. 环境与健康杂志, **2009**, 26(1): 90-92
- 3 HAO Yuan-Fang, LI Li-Jun, MA Jian-Sheng, WANG Hai-Jiao, WANG Xin. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B; Chemical Analysis*, **2014**, 50(10): 1228-1231
郝原芳, 李丽君, 马健生, 王海娇, 王鑫. 理化检验-化学分册, **2014**, 50(10): 1228-1231
- 4 FAN Xiang-Ke, WEI Ai-Hong. *Marine Environmental Science*, **2008**, 27(S1): 96-97
樊祥科, 魏爱泓. 海洋环境科学, **2008**, 27(增1): 96-97
- 5 Bianco G, Novario G, Bochicchio D, Anzilottab G, Palmab A, Cataldi T R I. *Chemosphere*, **2008**, 73(1): 104-112
- 6 Bartolomé L, Cortazar E, Raposo J C, Usobiaga A, Zuloaga O, Etxebarria N, Fernández L A. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1068(2): 229-236
- 7 SHAO Chao-Ying, ZHANG Zhuo, SHI Wei-Hua, WEN Xiao-Hua, HE Zhong-Fa. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, **2009**, 28(9): 119-122
邵超英, 张琢, 施伟华, 温晓华, 何中发. 分析实验室, **2009**, 28(9): 119-122
- 8 XU Heng-Zhen, WANG Xiao-Fang. *Marine Environmental Science*, **2010**, 29(3): 421-423
徐恒振, 王晓芳. 海洋环境科学, **2010**, 29(3): 421-423
- 9 HUANG Wei-hong, LI Yong, YANG Lan-Qin, HUANG Ting-Ting. *Environmental Monitoring in China*, **2010**, 26(5): 15-18
黄卫红, 李勇, 杨岚钦, 黄婷婷. 中国环境监测, **2010**, 26(5): 15-18
- 10 Li K, Landriault M, Fingas M, Llompart M. *J. Hazard. Mater.*, **2003**, 102(1): 93-104
- 11 WANG Zhen-Zhen, XU Hui-Ying, WANG Wei, WANG Ying, YU Ting. *Journal of Analytical Science*, **2014**, 30(1): 44-48
王珍珍, 许惠英, 王维, 汪瑛, 余葶. 分析科学学报, **2014**, 30(1): 44-48
- 12 WANG Dao-Wei, ZHAO Shi-Ming, JIN Wei, SHEN Qiu-Ying, HU Ping, HUANG Bin, PAN Xue-Jun. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(6): 861-868
王道玮, 赵世民, 金伟, 沈秋莹, 胡平, 黄斌, 潘学军. 分析化学, **2013**, 41(6): 861-868
- 13 Rodil R, Carro A M, Lorenzo R A, Cela R. *Chemosphere*, **2007**, 67(7): 1453-1462
- 14 Larsen B R. *J. Chromatogr. A*, **1994**, 662(2): 424-433
- 15 Hawthorne S B, Grabanski C B, Hageman K J, Miller D J. *J. Chromatogr. A*, **1998**, 814(1-2): 151-160
- 16 HUANG Yuan-Ying, TONG Ling, ZHANG Ling-Jin, WU Shu-Qi, WANG Yu. *Ecology and Environment*, **2008**, 17(1): 184-189
黄园英, 佟玲, 张玲金, 吴淑琪, 汪雨. 生态环境, **2008**, 17(1): 184-189
- 17 Wu Y Y, Yang C X, Yan X P. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1334: 1-8
- 18 Montes R, Ramil M, Rodríguez I, Rubi E, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1124(1-2): 43-50
- 19 Llompart M, Li Ken, Fingas M. *J. Microcolumn Sep.*, **1999**, 11(6): 397-402
- 20 Herbert P, Morais S, Paíga P, Alves A, Santos L. *Int. J. Environ. An. Ch.*, **2006**, 86(6): 391-400
- 21 Hu J, Fu L Y, Zhao X N, Liu X J, Wang H L, Wang X D, Dat L Y. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 640(1-2): 100-105

- 22 CHEN Huan, HUANG He, GAO Ping, YANG Jia-Li, HUANG Guo-Fang, LIU Wen-Xia. *Science and Technology of Food Industry*, **2015**, 36(8): 88–92, 102
陈焕, 黄和, 高平, 杨嘉丽, 黄国方, 刘文侠. *食品工业科技*, **2015**, 36(8): 88–92, 102
- 23 PING Hua, MA Zhi-Hong, WANG Ji-Hua, LI Yang, LI Cheng, LI Bing-Ru, WANG Bei-Hong. *Pesticides*, **2015**, 54(2): 122–125
平华, 马智宏, 王纪华, 李杨, 李成, 李冰茹, 王北洪. *农药*, **2015**, 54(2): 122–125
- 24 BAO Zhi-Fan, GUAN Xing-Li, XIE Ji-Lin, WU Xiao-Gang, ZHANG Wei, XIAO Hai-Jun. *Food Science*, **2014**, 35(10): 174–178
鲍治帆, 官兴丽, 谢吉林, 吴晓刚, 张偃, 肖海军. *食品科学*, **2014**, 35(10): 174–178
- 25 YAN Hui-Min, GU Hai-Dong, XU Wen-Ya, ZHANG Li-Jun, ZHANG Lei, ZHANG Zhan-En. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, **2015**, 51(1): 82–85
闫晖敏, 顾海东, 许文雅, 张丽君, 张磊, 张占恩. *理化检验-化学分册*, **2015**, 51(1): 82–85
- 26 Chen X H, Zhao Y G, Zhen H Y, Jin, M C. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1263: 34–42
- 27 Yan H Y, Gao M M, Yang C, Qiu M D. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2014**, 406(11): 2669–2677

Determination of Polychlorinated Biphenyls in Soil or Sediment by Gas Chromatography-Electron Capture Detection Combined with Ultrasonic Extraction and Dispersive Solid Phase Extraction Cleanup

HU Hong-Mei, GUO Yuan-Ming*, HAO Qing, SUN Xiu-Mei, JIN Yan-Jian, ZHONG Zhi, LI Tie-Jun
(Marine Fishery Institute of Zhejiang Province, Key Laboratory of Sustainable Utilization of Technology Research for Fishery Resource of Zhejiang Province, Zhoushan 316021, China)

Abstract A simple, rapid, efficient, sensitive and low matrix interference method for the determination of 7 specified polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil or sediment samples using gas chromatography-electron capture detection (GC-ECD) combined with ultrasonic extraction and dispersive solid phase extraction (DSPE) cleanup was described. The step of concentrated sulfuric acid purification could be chosen flexibly according to the color of the extract, and the kinds and amounts of adsorbent were optimized. If the extract was basically colorless transparent, only 150 mg of primary secondary amine (PSA) was used for DSPE cleanup (one-step purification process), otherwise it needed a purification for the extract by concentrated sulfuric acid and 100 mg of PSA for the DSPE cleanup (two-step purification process). The whole DSPE cleanup process only needed less than 5 min, which significantly shortened the sample pretreatment time. The linearity of the method ranged from 1.25 $\mu\text{g/L}$ to 100 $\mu\text{g/L}$ for 7 PCBs, with correlation coefficients ranging from 0.9990 to 0.9999. The detection limits for 7 PCBs were 0.02–0.03 $\mu\text{g/kg}$. The recoveries of spiked PCBs at different concentration levels in samples with two-step purification process (concentrated sulfuric acid purification and DSPE cleanup) and one-step purification process (only DSPE cleanup) were 72%–107%, and 88%–115%, respectively, with relative standard deviations (RSDs) of 3.5%–5.8%, and 3.7%–6.9% ($n=5$), respectively. The performance of the proposed method was compared with national standard methods on the real water samples (i. e., soil samples in certain vegetable patch of Zhujiajian, Zhoushan, sediment samples in waters of Daiquyang, Zhoushan, etc.) and comparable efficiencies were obtained. It was concluded that this method could be successfully applied for the determination of PCBs in soil or sediment with good accuracy and precision.

Keywords Ultrasonic extraction; Dispersive solid phase extraction; Gas chromatography-electron capture detection; Polychlorinated biphenyls; Soil; Sediment

(Received 7 July 2015; accepted 16 November 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21407127) and Zhejiang Natural Science Foundation (Nos. LQ13C2000004, LQ14B070002)