

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 890-2017

土壤和沉积物 多氯联苯混合物的测定 气相色谱法

Soil and sediment —Determination of polychlorinated biphenyl mixtures—Gas chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-17 发布

2018-02-01 实施

目 次

前	言.			ii			
	10						
	12 质量保证和质量控制						
			方法的精密度和准确度				
		(资料性附录)	标准样品确认柱色谱图				
네게	жС	(资料性附录)	推荐的特征识别峰	12			

前言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》,保护环境,保障人体健康,规范土壤和沉积物中多氯联苯工业混合物的测定方法,制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中多氯联苯混合物的气相色谱法。

本标准的附录A、附录B和附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位: 国家环境分析测试中心。

本标准验证单位: 湖南省环境监测中心、湘潭市环境监测站、无锡市环境监测中心、苏州市环境监测中心、山东省分析测试中心和北京锦绣大地技术检测分析中心。

本标准环境保护部2017年12月17日批准。

本标准自2018年2月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 多氯联苯混合物的测定 气相色谱法

警告:本方法所用的有机溶剂和试剂均有一定毒性,实验操作应在通风橱中进行,并按规定佩戴防护器具,避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中多氯联苯混合物的气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 PCB1221、PCB1242、PCB1248、PCB1254 和 PCB1260 共 5 种多氯联苯工业品的测定,其它多氯联苯工业品若通过验证也可用本方法测定。

当取样量为 5 g,定容体积为 1.0 ml 时,本方法测定 5 种多氯联苯工业品的检出限为 5 μ g/kg,测定下限为 20 μ g/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件,其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范第 3 部分: 样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范第 5 部分: 沉积物分析

HJ 494 水质采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3. 1

多氯联苯同系物 PCBs congener

多氯联苯(PCBs)又称氯化联苯,是联苯苯环上的氢原子被氯原子取代而形成的一类人工合成有机物,从一氯联苯到十氯联苯,共有209种化合物,这些化合物分子式虽然不同,但有类似的化学结构,称为同系物。

3. 2

特征识别峰 diagnostic peak

每种多氯联苯工业品在 GC/ECD 谱图中都有 70~80 个可辨认的色谱峰。其中一些色谱峰丰度较大,分离较好,与周边色谱峰的相对位置和强弱具有明显特征,易于辨认,称为特征识别峰。

4 方法原理

土壤和沉积物样品中的多氯联苯用有机溶剂提取,提取液经浓硫酸、硅胶柱净化,浓缩定容后用气相色谱分离,电子捕获检测器检测。通过样品色谱峰的保留时间和峰形与标准样品进行比对定性,选择 5~10 个特征识别峰,用外标法定量。

5 干扰和消除

土壤和沉积物中可能存在的六六六、有机磷农药、含氧化合物等不会干扰 PCBs 的测定。浓度大于 5 μg/kg 的 DDE、DDD 和 DDE 会干扰定量,在选择特征识别峰时需避开这些化合物的出峰时间。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

6.1 实验用水

在 1 L 分液漏斗中加入 500 ml 去离子水或蒸馏水和 100 ml 正己烷,振摇 10 min 静置分层后,将水相放出,保存在棕色玻璃瓶中备用。正己烷可重复使用 3 次。

- 6.2 正己烷(C₆H₁₄): 农残级,或浓缩 100 倍后未检出 PCBs。
- 6.3 二氯甲烷(C₂H₂Cl₂): 农残级,或浓缩 50 倍后未检出 PCBs。
- 6.4 丙酮 (C₃H₆O): 农残级,或未检出 PCBs。
- 6.5 无水乙醇(C₂H₅OH): HPLC 级,或浓缩 100 倍后未检出 PCBs。
- 6.6 硝酸: ρ (HNO₃) =1.42 g/ml。
- 6.7 硫酸: ρ (H₂SO₄) =1.84 g/ml。
- 6.8 氢氧化钾 (KOH): 纯度 85%。
- 6.9 碳酸氢钠 (NaHCO₃)。
- 6.10 无水硫酸钠(Na₂SO₄)。

马弗炉中 450℃灼烧 4 h, 取出置于洁净干燥器中备用。

6.11 二氯甲烷-正己烷混合溶液: 1+1。

用二氯甲烷(6.3)和正己烷(6.2)按1:1的体积比混合。

6.12 硝酸溶液: ρ (HNO₃) =1 mol/L。

取 6.9 ml 硝酸 (6.6), 加入 100 ml 水中, 混匀。

6.13 硫酸溶液: 1+9。

取 10 ml 硫酸 (6.7), 加入 90 ml 水中, 混匀。

6.14 氢氧化钾溶液: ρ (KOH) =0.05 g/ml。

取59g氢氧化钾(6.8)溶于少量水中,稀释至1L。

6.15 氢氧化钾-乙醇溶液: 1 mol/L。

称取 33 g 氢氧化钾(6.8)加入 500 ml 无水乙醇(6.5),溶解后混匀。

6.16 碳酸氢钠溶液: ρ(NaHCO₃)=0.02 g/ml。

称取 2 g 碳酸氢钠 (6.9),溶解于 100 ml 水中,混匀。

6.17 多氯联苯标准样品

PCB1221、PCB1242、PCB1248、PCB1254、PCB1260 等市售多氯联苯标准样品。

注: 部分市售 PCB 系列标准样品是甲醇溶剂,甲醇和正己烷、石油醚等非极性溶剂不能以任何比互溶,稀释比应大于 15:1。

6.18 多氯联苯标准贮备液: ρ=5.00 mg/L。

用正己烷(6.2)稀释多氯联苯标准样品(6.17)。在高密封标样瓶中避光冷藏,至少可保存6个月。

6.19 铜丝 (珠或粉)。

使用前浸泡于硝酸溶液(6.12)中去除表面氧化层后,用水洗涤至中性后再依次用丙酮(6.4)和正己烷(6.2)洗涤 3 次。

6. 20 硅胶: 75 μm~150 μm (200 目~100 目)。130℃活化 16 h, 置于洁净干燥器中备用。

6.21 碱性硅胶。

取硅胶(6.20)98g,加入氢氧化钾溶液(6.14)40ml,充分振荡,成粉末状,装瓶后保存于干燥器中。

6.22 酸性硅胶。

取硅胶(6.20)56g,加入硫酸(6.7)44g,充分振荡,成粉末状,装瓶后保存于干燥器中。

6.23 复合硅胶柱:可采用以下方法装填,也可购买市售产品。

在层析柱(7.6)底部垫一小团玻璃棉(6.27),加入 40 ml 正己烷(6.2),依次装填无水硫酸钠(6.10)1 g、硅胶(6.20)1 g、碱性硅胶(6.21)3 g、硅胶(6.20)1 g、酸性硅胶(6.22)8 g、硅胶(6.20)1 g、无水硫酸钠(6.10)1 g。放出正己烷,使其液面刚好与硅胶柱上层无水硫酸钠齐平,待用。

- 6.24 硅胶净化柱:商品化柱,1000 mg/6 ml,聚乙烯或聚丙烯柱体。
- 6. 25 硅藻土: 75 μm ~150 μm (200 目~100 目)。马弗炉中 450℃灼烧 4 h,取出置于洁净干燥器中备用。
- 6. 26 石英砂: 150 μm~830 μm (100 目~20 目)。马弗炉中 450℃灼烧 4 h,取出置于洁净干燥器中备用。
- 6.27 洁净玻璃棉。
- 6.28 高纯氮气: 纯度≥99.999%。

7 仪器和设备

- 7.1 气相色谱仪:具有分流/不分流进样口、程序升温功能和电子捕获检测器。
- 7.2 色谱柱:石英毛细管色谱柱。

分析柱: 非极性, $30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \text{ μm}$, 100%聚甲基硅氧烷固定液, 或其他等效色谱柱:

确认柱: 中极性, 30 m×0.25 mm×0.25 μm, 14%氰丙基苯基-86%二甲基聚硅氧烷固定液,

或其他等效色谱柱。

- 7.3 提取装置:索氏提取装置、自动索氏提取仪、加速溶剂萃取仪或其他性能相当的提取 装置。
- 7.4 浓缩装置: 氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪、K-D浓缩仪、平行离心蒸发仪或其他性能相当的设备。
- 7.5 玻璃回流装置。
- 7.6 层析柱:长 300 mm,内径 10 mm~15 mm,底部具有聚四氟乙烯活塞的玻璃柱。
- 7.7 分析天平: 感量 0.01 g。
- 7.8 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存土壤样品,按照 HJ 494 的相关要求采集水体沉积物样品,按照 GB 17378.3 的相关要求采集海洋沉积物样品。样品采集后,在 4℃下避光保存,30 d 内完成萃取,40 d 内完成萃取液的分析。

8.2 样品的制备

去除样品中的异物,称取样品 5 g (精确至 0.01 g),加入圆底烧瓶中。使用索氏提取时,样品中加入适量无水硫酸钠 (6.10),研磨成流砂状,装入提取管中。对于含硫较高的沉积物样品加入适量铜粉 (6.19)。使用加压流体萃取时,样品中加入适量硅藻土 (6.25),研磨至无块状,装入萃取池中。对于含硫较高的沉积物样品加入适量铜粉 (6.19)。

制备风干土壤及沉积物样品,可分别按照 HJ/T 166 和 GB17378.3 相关部分进行操作。

8.3 水分的测定

称取样品的同时,按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量,按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

8.4 试样的制备

8.4.1 提取

8.4.1.1 碱液回流

在装有样品的圆底烧瓶中,加入氢氧化钾-乙醇溶液(6.15)50 ml,沸水浴回流 1 h,将上清液转入预先加有 100 ml 正己烷(6.2)和 500 ml 水的分液漏斗中,并将碱解残渣用 20 ml 乙醇(6.5)洗涤三次,合并至分液漏斗中。用硫酸溶液(6.13)调节溶液至中性后,萃取 5 min ~10 min,静置分层,弃去水样。

8.4.1.2 加压流体萃取

将萃取池和接收瓶对应放好,萃取剂为二氯甲烷-正己烷混合溶液(6.11),萃取温度

100℃,加热时间 5 min,萃取时间 5 min,循环萃取 2 次,萃取后氮气吹扫 60 s。或按照 HJ 783 进行萃取条件的设置和优化。

8.4.1.3 索氏抽提和自动索氏抽提

将滤筒放入索氏提取管中,连接好萃取设备,打开加热器,控制速度,二氯甲烷-正己烷混合溶液(6.11)回流 16 h。或按照自动索氏抽提优化的条件萃取 4 h~6 h。

8.4.2 净化

8.4.2.1 硫酸净化

提取液转换溶剂为正己烷后,加入约 5 ml~10 ml 硫酸 (6.7),摇动片刻静置分层后,弃去硫酸相,再重复硫酸洗涤至硫酸相无色。加入 100 ml 碳酸氢钠溶液 (6.16),振摇 2 min,静置分层,弃去水相,再重复洗涤至水样 pH 值为中性。在玻璃三角漏斗中,先装入少量玻璃棉 (6.27),然后装入约 10 g 的无水硫酸钠 (6.10),并以 15 ml 正己烷 (6.2) 洗涤,弃去洗涤液。加入提取液,以梨形烧瓶收集。用适当的浓缩设备浓缩至 2 ml 左右,转入刻度试管中。

8.4.2.2 硅胶柱净化

于层析柱(7.6)中,先装入少量玻璃棉(6.27)。在预先加有 20 ml 正己烷(6.2)的烧杯中加入 3.0 g 硅胶(6.20),适当搅拌,倒入层析柱中,并用少量正己烷(6.2)洗涤烧杯转入层析柱中,放出多余正己烷至硅胶层上方 0.5 cm 处,加入少量无水硫酸钠(6.10)。将浓缩后的试样加入层析柱中,并用 2 ml 正己烷(6.2)洗涤刻度试管,加入层析柱。将 40 ml 正己烷(6.2)加入滴液漏斗中,并将滴液漏斗与层析柱连接,调节流速至大约每秒 1 滴,用梨形瓶收集。

对于基体较干净的样品,也可采用商品化的硅胶净化柱(6.24)净化。使用前用 10 ml 正己烷(6.2)洗涤硅胶净化柱(6.24),当液面至填料层上方 1 mm~2 mm 处,将浓缩后的样品定量转入净化柱中,用 12 ml 正己烷(6.2)淋洗,控制适当的流速,用刻度试管接收。

8.4.2.3 脱硫

对于含有单质硫的沉积物样品,将铜丝(珠)(6.19)放入洗脱液中脱硫,铜表面变黑后用硝酸溶液(6.12)处理至铜表面有金属光泽,依次用水、丙酮(6.4)和正己烷(6.2)洗涤后,再次放入样品中,反复若干次,直至铜表面不变黑。

8.4.3 浓缩定容

将洗脱液用浓缩装置(7.4)浓缩至2 ml 左右,转移至刻度试管中进一步浓缩定容到1.0 ml,待测。

注:对于 PCBs 浓度较高或干扰不明显的土壤样品,可直接将提取液转溶剂至正己烷,浓缩至 2 ml 左右,全部转移至复合硅胶柱(6.23)上用 100 ml 正己烷(6.2)洗脱,收集洗脱液,浓缩定容至 1.0 ml 后待测。

8.5 空白试样的制备

用石英砂(6.26)替代实际样品,按与试样制备(8.4)相同的步骤制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

进样口温度: 225℃; 不分流进样,1.0 min 后分流,分流比 50:1; 柱压: 110 kPa; 柱温: 100℃保持 2 min,以 15℃/min 升温至 160℃,再以 5℃/min 升温至 300℃,保持 10 min; 进样量: 1.0 μl; 补充气(尾吹气): 50 ml/min; 电子捕获检测器(ECD)温度: 300℃。

确认柱程序升温: 60℃保持 2 min, 以 30℃/min 升温至 160℃, 再以 3℃/min 升温至 260℃, 保持 7 min。

9.2 校准曲线的建立

将多氯联苯标准贮备液(6.18)用正己烷稀释配制成浓度为 0.05 μg/ml、0.10 μg/ml、0.25 μg/ml、0.50 μg/ml、1.00 μg/ml 的标准系列溶液。按照仪器参考条件(9.1)进行分析,得到不同浓度的色谱图,以各标准系列溶液的浓度为横坐标,以其对应的特征识别峰面积之和为纵坐标,绘制校准曲线。

当样品中 PCBs 浓度较高或干扰不明显时,可以以各标准系列溶液的浓度为横坐标,以 PCBs 总峰面积之和为纵坐标,建立校准曲线。

9.3 试样测定

将制备好的试样(8.4)按照与校准曲线的建立(9.2)相同的仪器分析条件进行测定。

9.4 空白试验

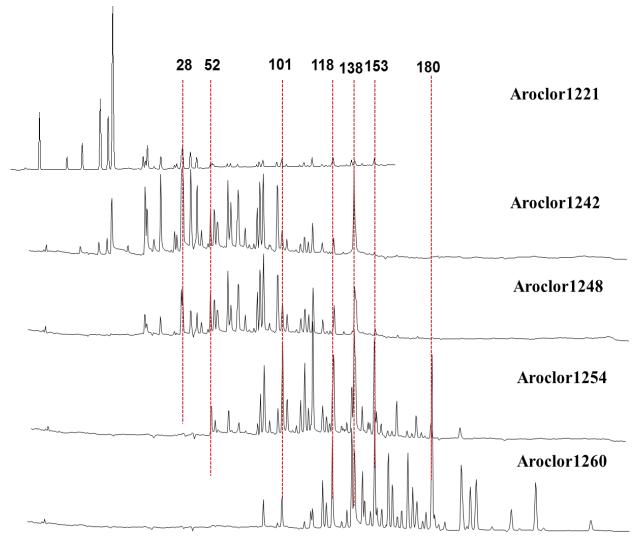
将制备好的空白试样(8.5)按照与试样测定(9.3)相同的仪器分析条件进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

优化仪器条件,分别测定多氯联苯系列标准(PCB1221、PCB1242、PCB1248、PCB1254和 PCB1260)和实际样品,比较标准谱图和样品谱图,根据特征识别峰的保留时间和相对强弱,判断 PCBs的污染类型。对于混合型污染,样品色谱峰会覆盖低氯代、中氯代和高氯代区域,样品谱图和标准谱图匹配度低,可借助 GC/MS 定性,并用 PCB1242/PCB1254(1:1)为标准,进行定量。PCBs标准样品在分析柱上的色谱图见图 1。

注: 确认柱色谱图参见附录 B。



注 1: 同一化合物在不同产品中的含量不同, 当色谱条件固定后, 同一化合物的色谱峰保留时间相同。

注 2: 7种指示性 PCBs(PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180)的位置 在图 1 中进行了标识。

图 1 PCBs 标准样品在分析柱上的色谱图

10.2 定量分析

确定 PCBs 污染类型后,使用相应的标准样品,根据特征识别峰面积之和用外标法进行定量。选择一组特征识别峰进行定量时,尽可能在 PCBs 同系物出峰时段的前、中、后区域选取不同氯含量的色谱峰,并避开 DDE、DDD 和 DDT 等干扰物。特征识别峰的数量以 5~10个为宜,参见附录 C。

当试料中 PCBs 的浓度超过校准曲线范围时,应适当稀释。

10.3 结果计算

10.3.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中 PCBs 的含量 W_I ($\mu g/kg$) 按照式 (1) 计算:

$$W_1 = \frac{\rho \times V}{m \times W_{\rm dm}} \times D \times 1000 \tag{1}$$

式中: W_I ——样品中 PCBs 的含量, μ g/kg;

ρ——试料中 PCBs 的浓度, μg/ml;

V——试料定容体积, ml;

M——样品称样量, g;

 W_{dm} ——样品干物质含量,%;

D----稀释因子。

10.3.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中 PCBs 的含量 W_2 ($\mu g/kg$) 按照式(2) 计算:

$$W_2 = \frac{\rho \times V}{m \times (1 - W)} \times D \times 1000 \tag{2}$$

式中: W_2 —样品中 PCBs 的含量, μ g/kg;

ρ——试料中 PCBs 的浓度,μg/ml;

V——试料定容体积, ml;

M——样品称样量, g;

W——样品含水率,%;

D----稀释因子。

10.4 结果表示

当测定结果小于 100 μg/kg 时,保留至整数位;测定结果大于等于 100 μg/kg 时,保留 3 位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对土壤和沉积物中 PCBs 含量为 218 μ g/kg、1.09 mg/kg 和 5.46 mg/kg 的 统一样品进行 6 次重复测定:实验室内相对标准偏差范围分别为 7.9%~12%、3.8%~9.0%、4.5%~8.7%;实验室间相对标准偏差分别为 1.7%、2.7%、2.9%;重复性限分别为: 56 μ g/kg、0.20 mg/kg、0.90 mg/kg;再现性限分别为: 59 μ g/kg、0.22 mg/kg、0.98 mg/kg,参见附录 A表 A.1。

11.2 准确度

6 家实验室分别对土壤和沉积物中 3 个不同含量的 PCB1242 加标样品进行了测定,加标浓度分别为 218 μ g/kg、1.09 mg/kg、5.46 mg/kg,每个样品重复测定 6 次,加标回收率范。

围分别为 85.5%~89.5%、85.9%~93.5%、89.3%~96.7%,加标回收率最终值分别为: 87.4% \pm 3.3%、90.3% \pm 5.4%、92.9% \pm 5.6%,参见附录 A 表 A.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)测定一个实验室空白,空白结果应小于方法检出限。

12.2 校准曲线

校准曲线的相关系数 r>0.995。每分析 15~20 个样品后,测定一次标准系列中间浓度点,测定结果与标准值的相对误差在±25%以内,校准曲线可以继续使用,否则需重新建立校准曲线。

注:校准曲线范围较宽时,可用二次方程拟合。

12.3 平行样

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)应至少选择一个样品进行平行测定,相对偏差应在 35%以内。

12.4 基体加标样品

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)应至少选择一个样品进行基体加标实验, 基体加标回收率应在 70%~130%之间。

13 废物处理

实验产生的有机废液和废物应分类收集,集中保管,送具有资质的单位统一处置。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 A.1 方法精密度汇总(n=6)

化合物名称	含量 (mg/kg)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
PCB1242	0.218	7.9~12	1.7	0.056	0.059
PCB1242	1.09	3.8~9.0	2.7	0.20	0.22
PCB1242	5.46	4.5~8.7	2.9	0.90	0.98

表 A. 2 方法准确定汇总(n=6)

化合物名称	样品类型	加标量 (mg/kg)	加标回收率范围 P (%)	加标回收率最终值 P ± 2S _P (%)
PCB1242	土壤	0.218	85.5~89.5	87.4±3.3
PCB1242	湖泊沉积物	1.09	85.9~93.5	90.3±5.4
PCB1242	污染土壤	5.46	89.3~96.7	92.9±5.6

附录 B (资料性附录) 标准样品确认柱色谱图

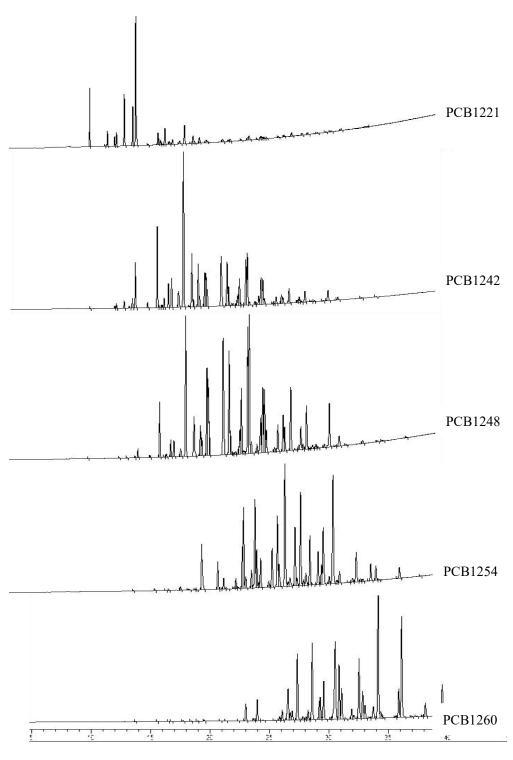


图 B. 1 PCBs 标准样品在确认柱上的色谱图

附录 C (资料性附录) 推荐的特征识别峰

图 C.1 至 C.5 是基于 100%聚甲基硅氧烷毛细管柱分析的结果,在相同的分析条件下,编号相同的色谱峰具有相同的保留时间。可根据表 C.1 中推荐的特征识别峰选择 $5\sim10$ 个进行定量计算。

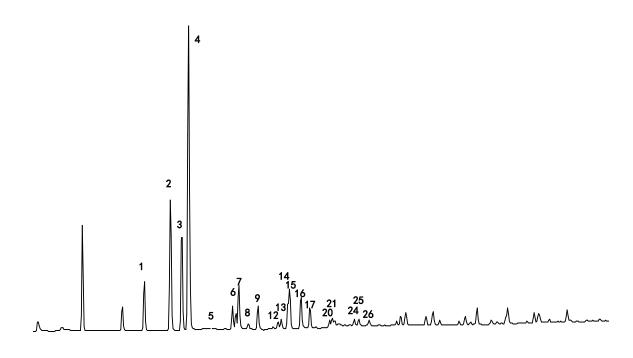


图 C. 1 PCB 1221 的特征识别峰

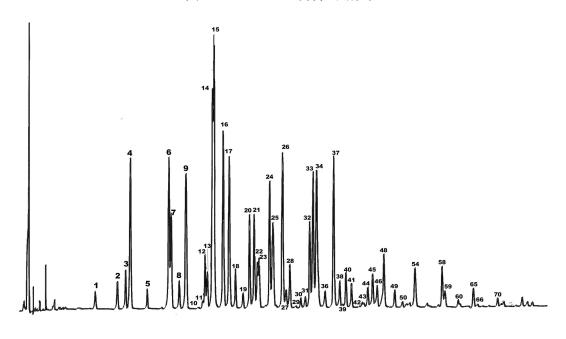


图 C. 2 PCB 1242 的特征识别峰

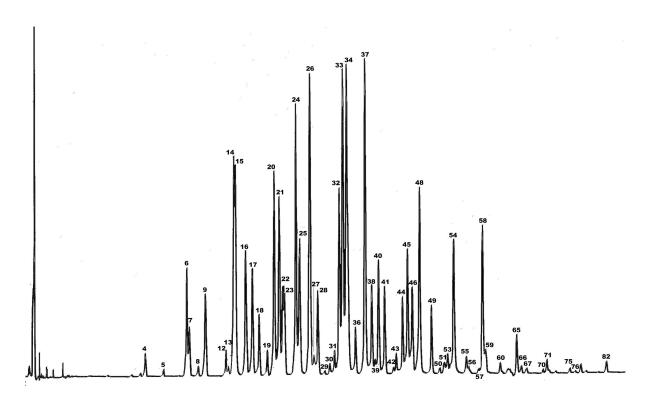


图 C. 3 PCB 1248 的特征识别峰

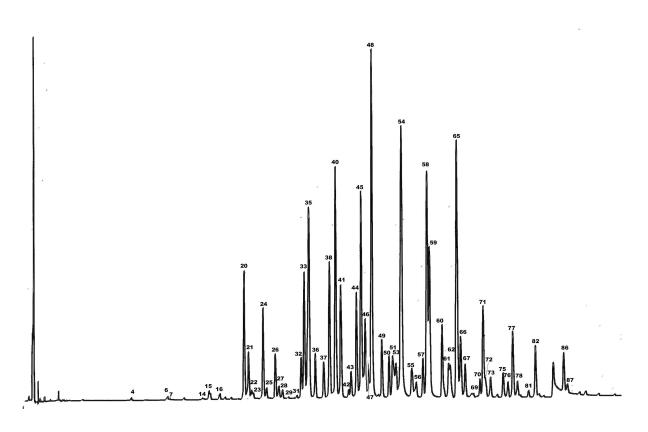


图 C. 4 PCB 1254 的特征识别峰

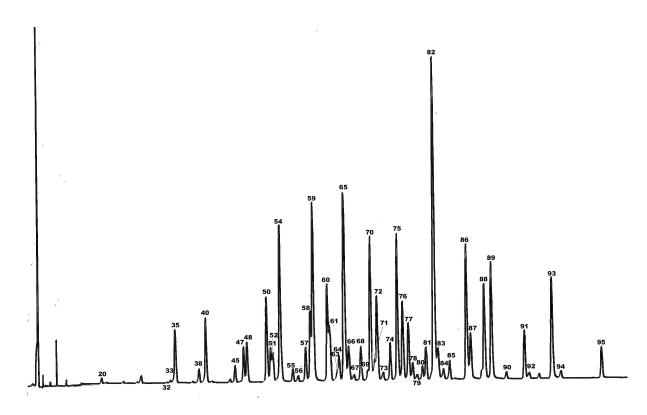


图 C. 5 PCB 1260 的特征识别峰

表 C. 1 推荐的特征识别峰

峰号	PCB 1221	PCB 1242	的特征识别峰 PCB 1248	PCB 1254	PCB 1260
1	√				
2	√				
3	√				
4	√	√			
6	√	√			
7	√	√			
9	√	√			
14	√	√	√		
15	√	√	√		
16	√	√	√		
17	√	√	√		
20		√	√	√	
21		√	√	√	
22		√			
23		√			
24		√	√	√	
25		√	√		
26		√	√		
32		√	√	√	
33		√	√	√	
34		√	√	√	
37		√	√		
48		√	√	√	
54			√	√	√
58			√	√	√
59				√	√
65				√	
66				√	√
70					√
71				√	√
75					√
76					√
77				√	√
82					√
83					√
86					√
87					√
88					√
89					√
93					<i>√</i>