

多氯联苯(PCB)分析方法的研究

——多氯联苯与有机氯农药薄层色谱鉴定

王极德 庄永辉 蒋可 陈荣莉

(中国科学院环境化学研究所)

PCB是各种氯化联苯的混合物,理论上多达210个异构体,已经确证102个,加之它的物理化学性质类似有机氯农药,在分析测定时互相干扰,各种分离技术的应用也未能完全解决这一课题。如佛罗里士,干燥硅胶柱吸附色谱所得到的PCB组份还含有P, P'—DDE^[1]; Armour和Burke^[2]曾详细地发表了能完全分离PCB与P, P'—DDE的方法,但Collins^[3]等重复这个方法时,尚未完全获得成功; Snyder^[4]等也用硅胶柱分离PCB与P, P'—DDE,指出若样品量太大时,可能得到不好的结果。日本在制定PCB标准分析方法时经研究最终采用特制的硅胶(Wakogel S-1),并规定采用硅胶吸附薄层色谱和反相分配薄层色谱相结合的方法作为法定鉴定方法^[5-11]。

最近我们调查研究和分析测试发现我国也有PCB污染^[12]。为建立我国PCB标准分析方法,我们对PCB与DDE等有机氯农药薄层色谱鉴定进行研究,已获得较好结果。薄层色谱法简单,无需特殊设备,便于推广。除

作定性鉴定方法,还可仿照文献^[12]所提出的方法,作概括定量用。

实 验 部 分

仪器:

- 1.展瓶缸(20×19×10厘米)
- 2.紫外线检出器(254~360毫微米)
- 3.微量注射器
- 4.电动铺板器(南开大学研制品)
- 5.自动喷雾器(日本岛津)

试剂:

- 1.正己烷(E, Merck)
- 2.甲醇 AR(北京化工厂产品)
- 3.液体石蜡 二级
- 4.硅胶G(青岛海洋化工厂产品)
- 5.硅胶G(E, Merck)
- 6.硅胶GF₂₅₄(E, Merck)
- 7.显色剂:硝酸银2克,加蒸馏水8毫升溶解,加甲醇92毫升,混匀。

标准溶液:

1. PCB₃^[14](西安化工厂产品)

2. PCB₅⁽¹¹⁾ (上海三灶化工厂产品)
3. Aroclor 1232
4. Aroclor 1242
5. KC-400
6. Aroclor 1254
7. Aroclor 1260
8. 十氯联苯 (3-8. 日本西尾工业株式会社产品)
9. P,P'-DDT
10. O,P'-DDT
11. P,P'-DDE
12. P,P'-DDD (9~12. 四川农药所产品)

取上述标准样品用正己烷为溶剂配成不同浓度系列, 备用。

薄层板的制备

1. 吸附薄层硅胶板: 称取硅胶G或GF₂₅₄ 15克, 加蒸馏水40毫升, 按常规方法铺成 (15×15厘米), 厚度为0.25毫米的薄层板, 105℃活化1小时, 放无水氯化钙干燥器贮存备用。

2. 反相薄层硅胶板: 称取27克硅胶G或GF₂₅₄ 置于具塞三角瓶 (250毫升) 中, 加液体石蜡3克及60毫升氯仿振荡, 按常规方法铺成 (15×15厘米) 厚度0.25毫米的硅胶板, 室温风干、放密闭器中备用。

分析步骤与操作

吸附薄层

将上述的PCB标准溶液分别点不同量于硅胶G、硅胶GF₂₅₄薄板上, 用正己烷为展开剂, 上升法 (立式) 展开10~12厘米后取出, 室温风干后, 硅胶G板置紫外线检出器下距离5~10厘米, 照射30分钟, 然后用硝酸银甲醇溶液喷雾显色。如法再用紫外检出器照射1分钟, 取出观察薄层谱、记下各供试样品溶液的R_f值以及最小检出量, 结果见表1、图1。

将硅胶GF₂₅₄板, 置紫外检出器下观察

PCB与DDE等硅胶G吸附薄层R_f值及最小检出量 表 1

样品名称	R _f 值	最小检出量(微克)	
		本 法	文献方法 ^(6,9)
P,P'-DDT	0.37	0.1 ^a ~0.2 ^b	0.1
O,P'-DDT	0.43	0.05 ^a ~0.1 ^b	0.1
P,P'-DDE	0.51	0.1 ^a ~0.2 ^b	0.1
Aroclor 1242	0.53	0.15 ^a ~0.3 ^b	0.5
PCB ₅	0.53	0.15 ^a ~0.3 ^b	0.5
Aroclor 1254	0.54	0.2 ^a ~0.4 ^b	0.5
PCB ₅	0.54	0.2 ^a ~0.4 ^b	0.5

- a 照射后放置8小时后始显斑点
b 立即可见斑点

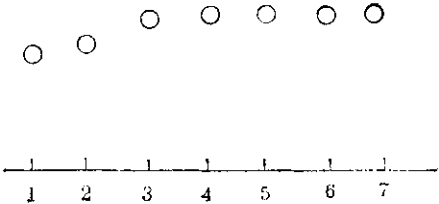


图 1 PCB与DDE等在硅胶G吸附薄层色谱图
1. P,P'-DDT 2. O,P'-DDT 3. P,P'-DDE
4. Aroclor 1242 5. PCB₅ 6. Aroclor 1254
7. PCB₅

薄层谱, 记下各供试样品的R_f值及最小检出量。结果见表2、图2。

PCB与DDE等在硅胶GF₂₅₄吸附薄层R_f值及最小检出量 表 2

样 品 名 称	R _f 值	最小检出量 (微克)
P,P'-DDT	0.30	0.1
O,P'-DDT	0.37	0.1
P,P'-DDD	0.20	0.36
P,P'-DDE	0.45	0.05
Aroclor 1232	0.39	0.25
Aroclor 1242	0.42	0.15
PCB ₅	0.42	0.15
KC-400	0.44	0.25
Aroclor 1254	0.47	0.20
PCB ₅	0.47	0.20
Aroclor 1260	0.48	0.45
十 氯 联 苯	原点	

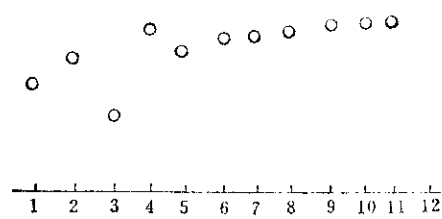


图 2 PCB与DDE等在硅胶GF₂₅₄吸附薄层色谱图

- 1.P,P'-DDT 2.O,P'-DDT 3.P,P'-DDD
4.P,P'-DDE 5.Aroclor 1232 6.Aroclor 1242
7.PCB₃ 8.KC-400 9.Aroclor 1254 10.PCB₅
11.Aroclor 1260 12.十氯联苯

反相分配薄层

展开剂用甲醇—水（9：1），其他步骤与操作同吸附薄层（根据展开情况，可以进行二次、三次展开）。硅胶G板和硅胶GF₂₅₄

PCB与DDE等在硅胶G板反相分配薄层R_f值及最小检出量 表 3

样 品 名 称	R _f 值	最小检出量 (微克)
P,P'-DDT	0.41	0.2
O,P'-DDT	0.38	0.1
P,P'-DDE	0.35	0.2
Aroclor 1242	0.27 ^c ~0.69 ^d	1
PCB ₃	0.25 ^c ~0.70 ^d	1
Aroclor 1254	0.13 ^c ~0.47 ^d	1
PCB ₅	0.15 ^c ~0.48 ^d	1

c 矩斑点下端的R_f值
d 矩斑点上端的R_f值

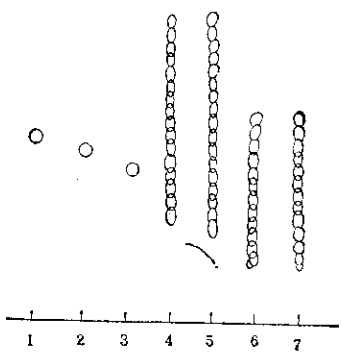


图 3 PCB与DDE等在硅胶G反相分配薄层色谱图

- 1.P,P'-DDT 2.O,P'-DDT 3.P,P'-DDE
4.Aroclor 1242 5.PCB₃ 6.Aroclor 1254 7.PCB₅

板的反相薄层R_f值及最小检出量见表3、4及图3、4。

PCB与DDE等在硅胶GF₂₅₄板反相分配薄层R_f值及最小检出量 表 4

样 品 名 称	R _f 值	最小检出量 (微克)
P,P'-DDT	0.48	0.4
O,P'-DDT	0.41	0.2
P,P'-DDE	0.34	0.4
Aroclor 1232	0.23 ^f ~0.57 ^g	1
Aroclor 1242	0.20 ^f ~0.50 ^g	1
PCB ₃	0.23 ^f ~0.52 ^g	1
KC-400	0.19 ^f ~0.40 ^g	1
Aroclor 1254	0.18 ^f ~0.35 ^g	0.5
PCB ₅	0.19 ^f ~0.38 ^g	0.4
Aroclor 1260	0.18 ^f ~0.22 ^g	0.5
十 氯 联 苯	原点	0.1

f 矩斑点下端的R_f值 g 矩斑点上端的R_f值

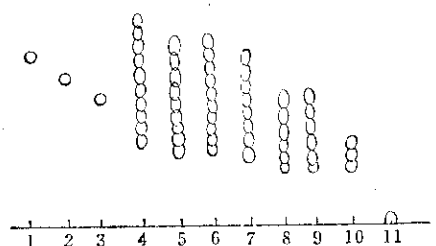


图 4 PCB与DDE等在硅胶GF₂₅₄反相分配薄层色谱图

- 1.P,P'-DDT 2.O,P'-DDT 3.P,P'-DDE 4.Aroclor 1232 5.Aroclor 1242 6.PCB₃ 7.KC-400 8.Aroclor 1254 9.PCB₅ 10.Aroclor 1260 11.十氯联苯

环境样品的定性鉴别

按前报^[15]方法提取环境样品并按本法分析步骤操作所得薄层色谱结果见表5及图5、6。

环境土壤样品薄层色谱结果 表 5

样 品 来 源	吸附薄层R _f 值	反相分配薄层R _f 值
西 电 厂	0.30	0.20 ^h ~0.50 ⁱ
洛 铜 厂	0.30	0.23 ^h ~0.56 ⁱ
西 化 厂	0.30	0.24 ^h ~0.56 ⁱ
PCB ₅ 标样	0.30	0.22 ^h ~0.56 ⁱ
P,P'-DDE标样	0.31	0.37

h 矩斑点下端R_f值
i 矩斑点上端R_f值

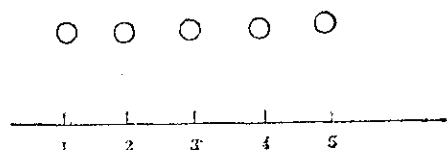


图 5 环境土壤样品在硅胶GF₂₅₄吸附薄层色谱图

1. 西电 2. 洛铜 3. 西化 4. PCB₃标样 5. P, P'-DDE标样

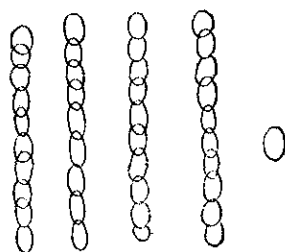


图 6 环境土壤样品在硅胶GF₂₅₄反相分配薄层色谱图

1. 西电 2. 洛铜 3. 西化 4. PCB₃标样 5. P, P'-DDE标样

结果与讨论

1. 本文给出PCB在国产硅胶G和硅胶GF₂₅₄ (E. Merck) 吸附薄层、反相分配薄层色谱图、 R_f 值、最小检出量。实验表明, 国产硅胶GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂产品) 对PCB的分离效果差。

2. 从表 1、2 及图 1、2 可以看出: 吸附薄层P, P'-DDE与PCB的 R_f 值接近, 干扰PCB的定性鉴别。从表 3、4 及图 3、4 可见: 反相分配薄层对PCB能够分离为数个相连的斑点, 而P, P'-DDE只显一个斑点, 两者容易鉴别。但吸附薄层灵敏度高, 反相分配薄层相对较低。吸附薄层和反相分配薄层

配合应用是鉴定PCB与DDE有效的方法。

3. R_f 值受实验条件影响而有差异, 故定性鉴别应采用标准品对照为依据。

4. 从表 1~4 及图 1~4 可以看出: 随着PCB含氯量的增高在吸附薄层上 R_f 值增大; 在反相分配薄层上 R_f 值减小, 这与文献^[6]结果是一致的。

5. 从表1~4可以看出: 国产PCB₃ (三氯联苯) 与美国Aroclor 1242在硅胶G、GF₂₅₄ 吸附薄层和反相分配薄层 R_f 值是一致的, 可以初步证明两者是同一类型产品; 同样也证明国产 PCB₅ (五氯联苯) 与美国Aroclor 1254 是同一类型产品。

参 考 文 献

- [1] A.V. Holden and K. Maraden, J. Chromatogr, 44, 481 (1979).
- [2] J. Armour and Burke, J. AoAc, 53 761 (1970).
- [3] G.B. Collins, D. Cholmes and F.J. Jackson, J. Chromatogr, 71, 443 (1972).
- [4] D. Snyder and R. Reinert, Bull. Environ, Contam, ToXicol, 6, 385 (1971).
- [5] B.M. Mulhern, E. Cromartie, W. L. Reiohel, A.A. Belisle, U. Ass, off Anal Chem, 54, 548 (1971).
- [6] 竹下隆三, 山下多惠子, 18(6), 388(1972).
- [7] 日本规格协会, JIS (1979).
- [8] 日本分析化学研究所, PCBの分析方法と解説, 科学新闻社, 1973.
- [9] 山县登、大喜多敏一, 环境污染分析方法 9 PCB, 大日本图书株式会社, (1973).
- [10] G. Westor, K. Noren, Acta Chem, 24, 1639 (1970).
- [11] 王极德、蒋可、陈荣莉, 中国环境科学, 3, 76 (1981).
- [12] 中华人民共和国卫生部, 食品卫生检验方法, 理化部分42页, 技术标准出版社 (1979).
- [13] 王极德、陈荣莉、蒋可、庄永辉, 环境科学丛刊, 11, 7 (1981).
- [14] 王极德、陈荣莉、蒋可, 环境科学丛刊, 8, 7 (1981).