

GC 法测定饲料中多氯联苯与六氯苯含量

GC-133

摘要：本文利用正己烷索式提取饲料中的多氯联苯与六氯苯，浓硫酸磺化后，结合岛津新一代气相色谱仪 Nexis GC-2030，建立了饲料中多氯联苯与六氯苯含量的方法。该方法在 0.1-10.0 ng/mL 范围内线性关系良好，线性相关系数在 0.9992-0.9995 之间，各组分峰面积重复性 RSD% 在 2.60~3.41 之间，检出限在 0.014~0.030 ng/mL 之间，加标回收率在 75.1~98.7% 之间。该方法样品处理简单，操作简便，可用于饲料中多氯联苯与六氯苯的检测。

关键词：气相色谱仪 多氯联苯 饲料

六氯苯 (hexachlorobenzene, HCB) 是国内外优先监测的持久性有机污染物,多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 也是斯德哥尔摩公约中优先控制的 12 类持久性有机污染物之一。HCB 和 PCBs 的化学性质极为稳定,难于被生物体降解,能够通过食物链富集,通常在生物样品和环境样品中同时存在。食物摄入是人类接触的主要途径,超过了人体接触量的 90%,其中动物性食品是主要来源。饲料是动物蛋白饲料的主要来源,因此对饲料进行 HCB 和 PCBs 监测很有必要。

由于 PCBs 有 209 个同系物异构体,难以检测,联合国和我国的国家标准都将 PCBs 的 7 种单体含量作为 PCBs 污染状况的指示性单体,因此饲料中也可以将此 7 种的单体含量作为检测污染状况的指标。但当前检测 HCB 和 PCBs 的方法主要是使用质谱法,仪器价格昂贵,难以在饲料企业推广。本方法采用正己烷索式提取,浓硫酸磺化,结合气相色谱法 ECD 检测器定量分析,具有简单、快速、准确的优点,可以满足饲料中指示性 PCBs 单体和 HCB 污染物残留量检测的需要。

实验部分

1.1 仪器

Nexis GC-2030

1.2 分析条件

GC 参数:

进样口温度: 280°C

色谱柱: SH-Rxi-5SilMS, 30 m×0.25 mm
×0.25 μm

柱温程序: 120°C (1 min)_20°C /min_180°C
(0 min)_5°C /min)_280°C (5 min)

进样方式: 不分流 (1 min)

载气: 氮气

载气控制模式: 恒线速度

线速度: 40 cm/sec

检测器: ECD

检测器温度: 300°C

电流: 0.5 nA

ECD 气流量: 15 mL/min

1.3 样品制备

称取约 5 g (精确至 0.001 g) 试样,加入无水硫酸钠 10 g,用滤纸包好置于索式提取器中,加入正己烷 100 mL,提取 10 h (回流速度每小时 10 次~12 次),冷却后,提取液转入 100 mL 鸡心瓶中,在 35°C 减压旋转蒸发至近干,以 5 mL 正己烷溶解待净化。

加入 1 mL 浓硫酸磺化,涡旋 30 s,离心 5 min,弃掉下部硫酸层,重复上述操作直至有机相无色,加入 15 mL 饱和硫酸钠水溶液,振荡,静置,弃掉水相,重复洗涤直至水相 pH 为 7。取有机相于 35°C 氮气吹干,正己烷定容 1 mL,涡旋 30 s,滤膜过滤后上气相色谱测定。

结果与讨论

2.1 标准谱图

多氯联苯与六氯苯的色谱图如图 1 所示。

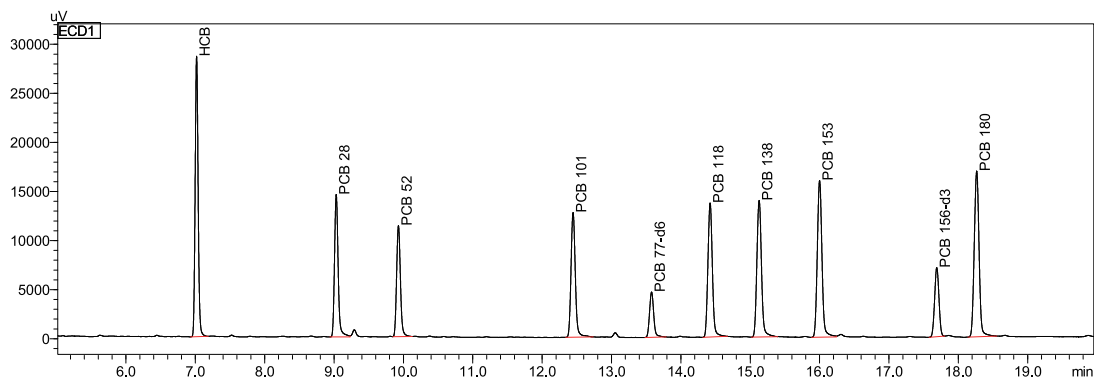


图1 多氯联苯与六氯苯的色谱图(5 ng/mL, 内标2 ng/mL)

表1 PCBs组分信息

No.	组分名称	缩写	保留时间 (min)	CAS 号
1	六氯苯	HCB	7.015	118-74-1
2	2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	9.028	7012-37-5
3	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	9.929	35693-99-3
4	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	12.443	37680-73-2
5	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	14.417	31508-00-6
6	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB 138	15.127	35693-99-3
7	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	15.998	35065-27-1
8	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	18.262	35065-29-3
9	3,3',4,4'-四氯联苯-D6	PCB 77-d6	13.578	146-50-9
10	2,3,3',4,4',5-六氯联苯-D3	PCB 156-d3	17.692	605-50-5

2.2 标准曲线

准确移取适量多氯联苯或六氯苯标准储备液,使用正己烷配制为浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 和 10.0 ng/mL 的混合标准工作溶液(其中内标 PCB 77-d6 和 PCB 156-d3 的浓度为 2 ng/mL), 上机测定。以上述溶液中各目标物与内标物的浓度比为横坐标(六氯苯、PCB 28、PCB 52、PCB 101 和 PCB118 以 PCB 77-d6 为内标, PCB 138、PCB 153 和 PCB180 以 PCB 156-d3 为内标), 相应的峰面积比为纵坐标, 绘制标准曲线, 各组分标准曲线如下图 2 所示, 具体结果见表 2。

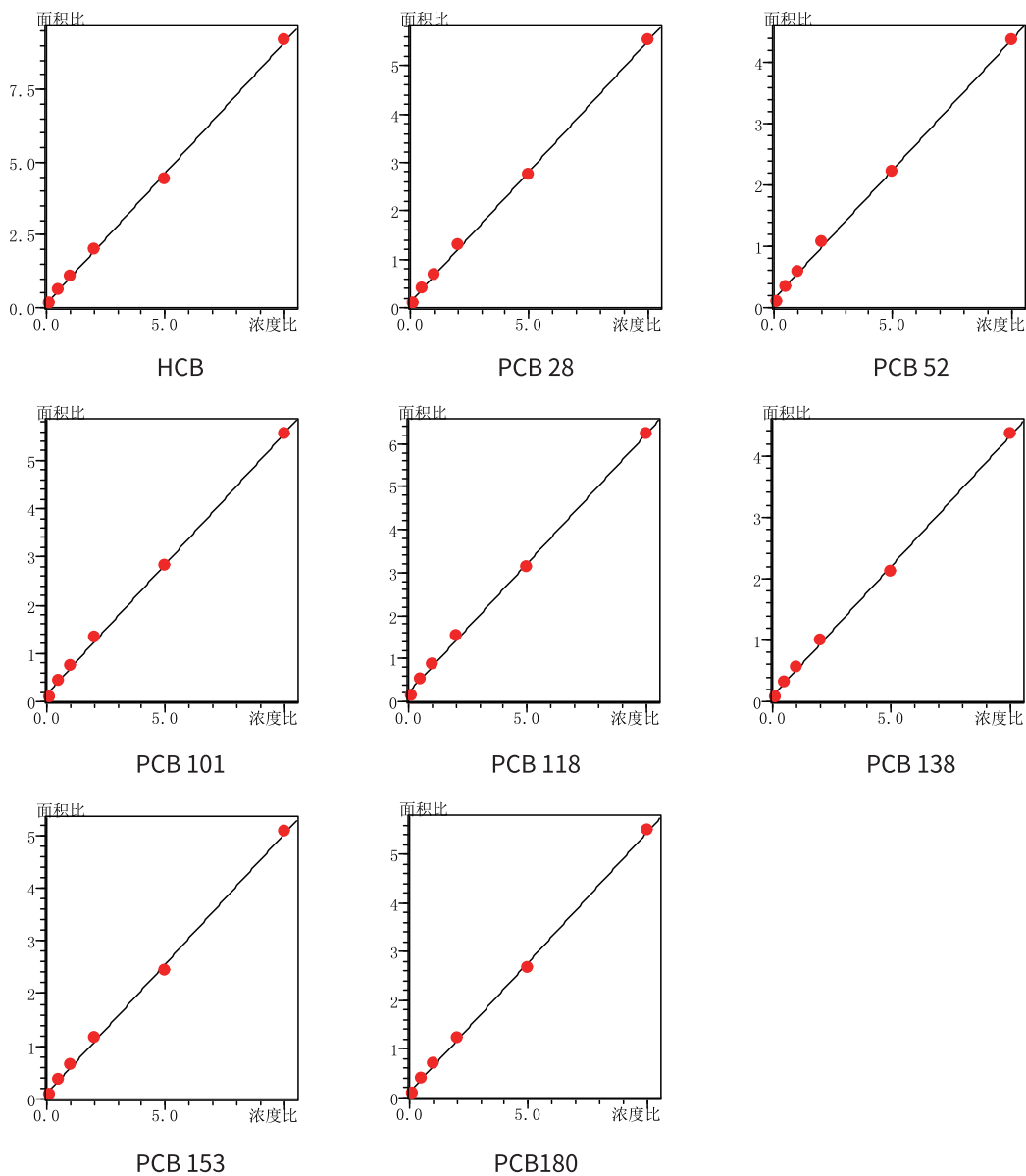


图2 HCB与PCBs的标准曲线

表2 HCB与PCBs的标准曲线参数与检出限、定量限

No.	组分名称	浓度范围 (ng/mL)	相关系数 r	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	HCB	0.1~10	0.9994	0.014	0.047
2	PCB 28	0.1~10	0.9995	0.027	0.089
3	PCB 52	0.1~10	0.9994	0.029	0.097
4	PCB 101	0.1~10	0.9994	0.030	0.099
5	PCB 118	0.1~10	0.9992	0.022	0.075
6	PCB 138	0.1~10	0.9993	0.026	0.087
7	PCB 153	0.1~10	0.9993	0.023	0.077
8	PCB 180	0.1~10	0.9993	0.021	0.071

2.3 检出限及重复性

取 0.1 和 1 ng/mL 混合标准溶液, 平行进样 6 次, 其峰面积和保留时间的重复性数据见表 3。根据 S/N=3 和 10 计算方法检出限, 结果如表 2 所示。

表3 HCB与PCBs峰面积和保留时间的重复性

No.	组分名称	保留时间重复性 RSD%		峰面积重复性 RSD%	
		0.1 ng/mL	1 ng/mL	0.1 ng/mL	1 ng/mL
1	HCB	0.005	0.012	2.73	1.02
2	PCB 28	0.007	0.008	3.41	1.59
3	PCB 52	0.006	0.007	2.93	1.65
4	PCB 101	0.007	0.006	3.21	1.07
5	PCB 118	0.006	0.006	3.06	1.07
6	PCB 138	0.008	0.005	2.60	0.91
7	PCB 153	0.009	0.005	2.73	1.28
8	PCB 180	0.011	0.004	2.68	0.78

2.4 回收率及样品测定结果

将六氯苯与多氯联苯混标溶液添加到饲料样品中, 样品加标浓度分别为 2.5 和 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 按照样品前处理方法制备。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表4 样品测定结果和加标回收率

No.	化合物名称	检测结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标浓度 (2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标浓度 (5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
			加标回收率%	RSD%	加标回收率%	RSD%
1	HCB	N.D.	75.1	4.71	83.1	4.37
2	PCB 28	N.D.	83.0	3.84	86.4	3.55
3	PCB 52	N.D.	95.2	6.27	96.7	6.43
4	PCB 101	N.D.	87.5	3.90	89.6	3.22
5	PCB 118	N.D.	86.8	6.74	84.5	5.41
6	PCB 138	N.D.	89.5	5.74	87.2	4.10
7	PCB 153	N.D.	88.9	4.87	89.3	3.45
8	PCB 180	N.D.	91.3	4.11	92.3	3.89

注: N.D.表示未检出

结论

采用岛津公司 NexisGC -2030 气相色谱仪建立了测定饲料中多氯联苯与六氯苯含量的方法, 方法操作简单, 在 0.1-10.0 ng/mL 范围内线性关系良好, 线性相关系数在 0.9992-0.9995 之间, 各组分峰面积重复性 RSD% 在 2.60~3.41 之间, 检出限在 0.014~0.030 ng/mL 之间, 加标回收率在 75.1~98.7% 之间。该方法样品处理简单, 操作简便, 可用于饲料中多氯联苯与六氯苯的检测。