

GCMS 法测定环境水中的多氯联苯单体的含量

GCMS-097

摘要： 本文建立了气相色谱质谱联用法测定环境水中的多氯联苯的方法。以氘代蒎和氘代屈为内标，C18 小柱对环境水中的多氯联苯进行固相萃取，经溶剂洗脱并浓缩后上机分析。该方法的线性良好，回收率在 80%–100% 之间，重复性好，检出限控制在 0.15–0.33 $\mu\text{g/L}$ 之间。

关键词： 气相色谱质谱联用法 多氯联苯 固相萃取

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一类人工合成的化学性质极为稳定的有机物，其商业性生产始于 1930 年，至 1980 年世界各国生产的 PCBs 总计近 100 万吨。作为一种难以降解的有毒物质，环境中的 PCBs 对人体健康和生态环境具有极大的潜在危害。多氯联苯是斯德哥尔摩公约规定的十二种优先控制污染物之一。目前，我国对多氯联苯的环境监测及污染控制已经全面展开。

本文参考美国 EPA 方法 525.2，采用 C18 小柱对环境水样品进行固相萃取，经洗脱浓缩后，利用岛津公司的气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 分析其中的 8 种多氯联苯单体。该方法分离度、线性关系、重复性良好，回收率在 80%~110% 之间。

实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $_10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $_5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $_20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 290 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

恒线速度：40 cm/sec

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：220 $^{\circ}\text{C}$

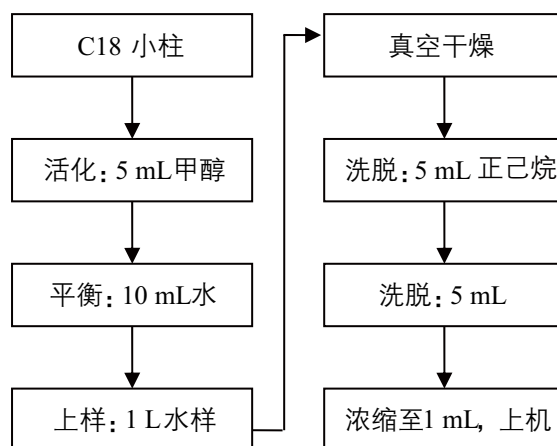
色谱 - 质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间：9 min

采集方式：SIM，特征离子见表 1

样品的制备

往 1 L 水样中加入 0.1 mL 浓度为 400 $\mu\text{g/L}$ 的内标溶液，混合均匀后过固相萃取，步骤如下：



结果讨论

2.1 8种多氯联苯单体的总离子流

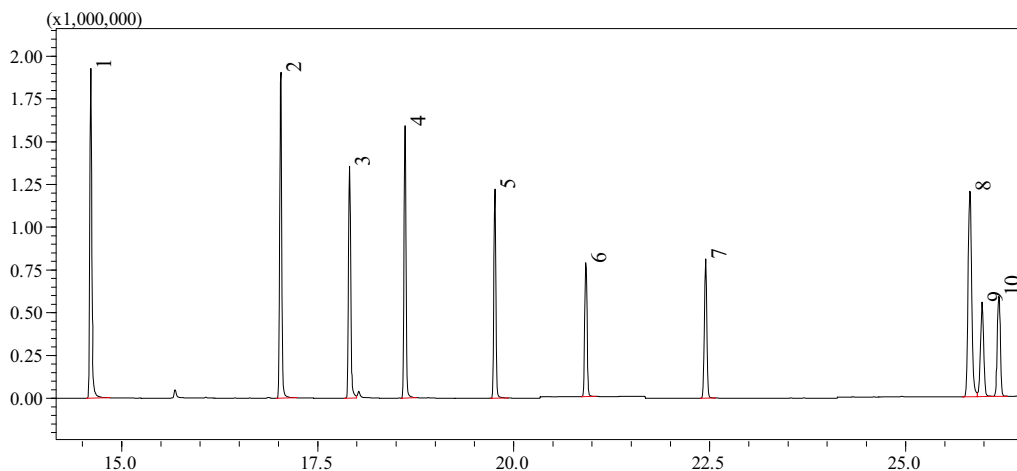


图 1 8种多氯联苯单体 (1 mg/L) 的TIC图

表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

NO.	化合物名称	保留时间(min)	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	2-氯联苯	14.325	188	152 , 153
2	2,3-二氯联苯	16.733	222	152 , 224
3	氘代蒎	17.617	188	187 , 94
4	2,4,5-三氯联苯	18.300	256	258 , 186
5	2,2',4,4'-四氯联苯	19.433	292	290 , 220
6	2,2',3',4,6-五氯联苯	20.533	326	254 , 328
7	2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	22.000	360	362 , 290
8	氘代屈	25.317	240	241 , 236
9	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	25.408	396	394 , 324
10	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	25.600	430	428 , 432

2.2 线性范围及检出限

取 100 mg/L 多氯联苯混合标准品溶液，配制成浓度为 10、20、40、60、100 $\mu\text{g/L}$ 的多氯联苯标准溶液。以 SIM 方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下所示。

以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。

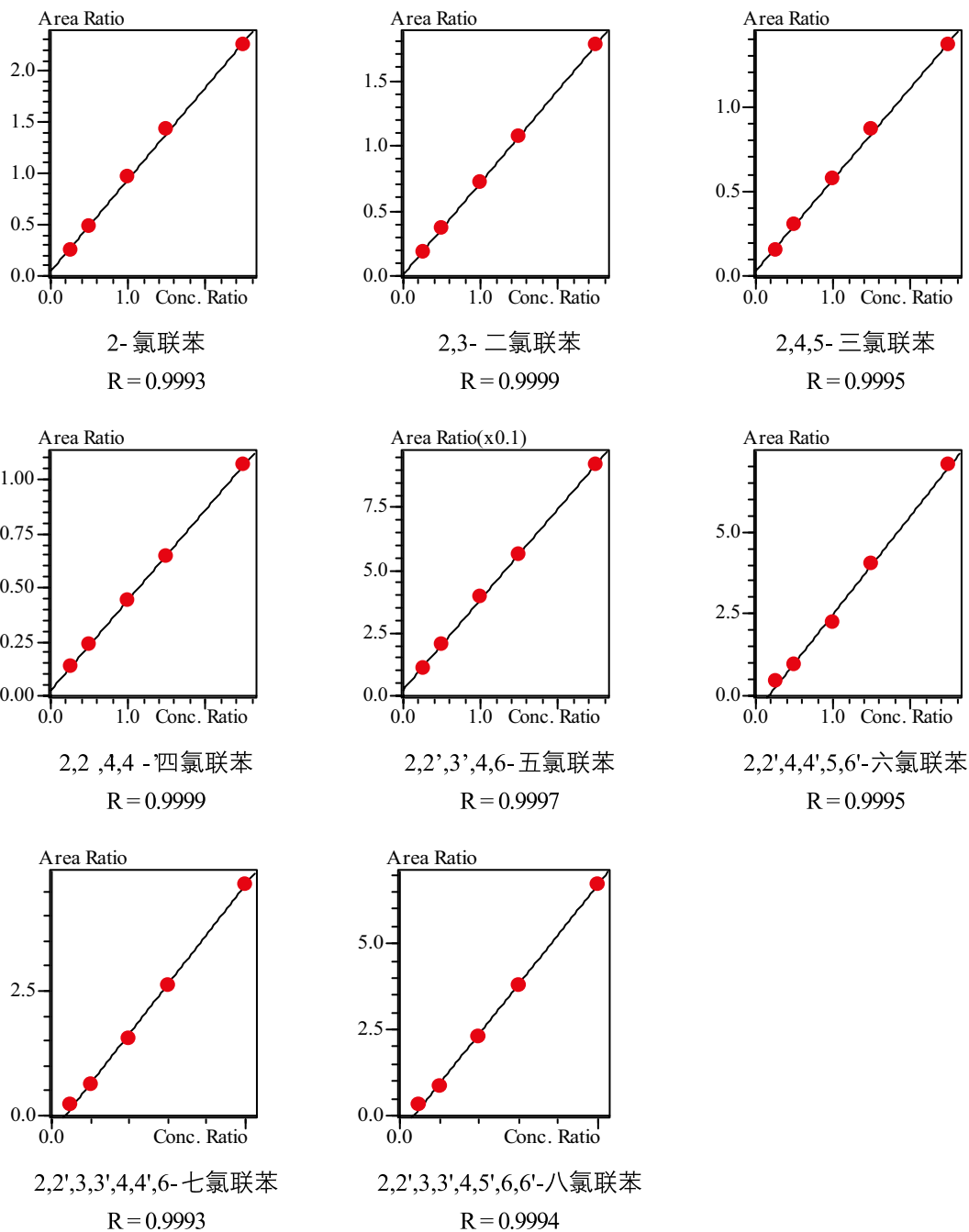


图2 8种多氯联苯单体曲线图

2.3 回收率及方法重复性测试

对空白水样进行加标回收试验。分别添加浓度为 10 μg/L 的多氯联苯混合标准溶液 1 mL 于 1 L 空白水样中，加标浓度 10 ng/L，平行测定 3 份，按照上述步骤进行前处理，测定各单体的浓度，计算相对标准偏差和回收率，结果见下表：

表2 多氯联苯的回收率及检出限

化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 (ug/L)
	1	2	3			
一氯联苯	92.44	83.86	86.31	87.54	5.05	0.26
二氯联苯	91.20	86.18	83.56	86.98	4.47	0.38
三氯联苯	83.02	85.41	89.14	85.86	3.59	0.15
四氯联苯	99.64	90.97	91.73	94.11	5.10	0.33
五氯联苯	87.18	83.72	89.02	86.64	3.11	0.21
六氯联苯	97.20	91.62	93.66	94.16	3.00	0.22
七氯联苯	84.71	77.59	78.08	80.13	4.96	0.24
八氯联苯	75.92	80.34	86.85	81.04	6.78	0.25

■ 结论

建立了岛津 GCMS-QP2010 Ultra 测定环境水中的多氯联苯的方法。该方法的线性良好，回收率在 80%–100% 之间，重复性好，检出限在 0.15–0.33 $\mu\text{g/L}$ 之间。