

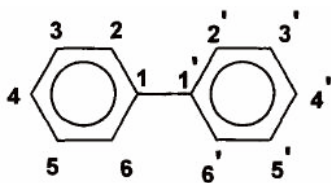
# 气相色谱 – 质谱法测定土壤中的多氯联苯

## GCMS-098

**摘要：**本文建立了气相色谱 – 质谱联用仪测定土壤中 7 种多氯联苯含量的分析方法。样品经超声提取、净化后，GCMS 进行检测。样品添加回收率在 90.2~100.2% 之间，标准曲线的相关系数均大于 0.999，线性良好，连续 5 次进样，峰面积 RSD 值均小于 5.0%，精密度良好。

**关键词：**气相色谱 – 质谱联用仪 土壤 多氯联苯

多氯联苯是联苯的一位氢原子被一个或一个以上的氯原子取代后形成的氯代烃类化合物，它是由一系列氯化联苯的异构体组成的一大类有机含氯化合物，其同分异构体和同系物多达 209 种，通常简称 PCBs。自从 PCBs 发明并实现工业生产后，被广泛用于各种生产领域，如变压器，导热系统热载体，润滑油，涂料，树脂，橡胶、油漆的添加剂等。PCBs 作为典型的持久性有机污染物 (POPs) 具备：难降解性、生物毒性、生物蓄积性、远距离迁移性的特征，具有稳定的物理化学性质，属于半挥发或不挥发物质，具有较强的腐蚀性。



多氯联苯结构示意图

PCBs 在环境中有很高的残留性。据 IPCS 出版的 (1987) 环境卫生基准 (2) 介绍，自 1930 年以来，全世界 PCBs 的累计产量约为 100 万吨，其中一半以上已进入垃圾堆放场和被填埋，它们相当稳定，而且释放很慢。其余的大部分通过下列途径进入环境：随工业废水进入河流或沿岸水体；从非密闭系统的渗漏或堆放在垃圾堆

放场，由于焚化含 PCBs 的物质释放到大气中。进入环境中的 PCBs 的最终贮存所主要是河流沿岸水体的底泥，只有很少部分通过生物作用和光解作用发生转化。

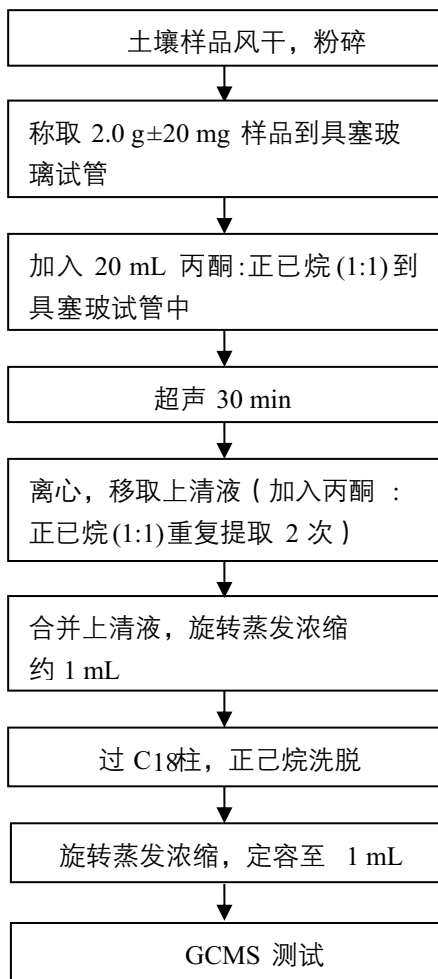
自 1968 年日本北九州福岗县发生了“米糠油事件”后，多氯联苯对环境的影响和污染问题引起了人们广泛的重视与研究。目前，各国均制定了严格的法律严禁生产和使用多氯联苯。2001 年 5 月 22 日联合国在瑞典召开的环境大会上，150 多个国家联合签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，公约规定禁止使用 12 种高毒化学品，其中多氯联苯等 7 种化合物在 2025 年前将在全世界范围内完全禁止生产和使用，在环境中的行为及其毒理已成为人们关注的热点之一。

我国是《斯德哥尔摩公约》的签约国，我国在 1989 年将 PCBs 列入“水中优先控制污染物黑名单”并于 1992 年实施了“含多氯联苯废物污染控制标准” (GB13015-91)。新颁布的《地表水环境质量标准》 (GB3838-2002) 中规定，集中式生活饮用水、地表水源地水中多氯联苯的含量不能超过  $2 \times 10^{-5}$  mg/L。但对于土壤中多氯联苯尚无明确的质量标准及检测方法。

本文利用岛津公司气相色谱 – 质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 测定土壤中多氯联苯，方法简单，方便，能够准确的测定土壤中多氯联苯的含量。

## 实验部分

### 1.1 样品前处理步骤



### 1.2 仪器条件

仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪  
 色谱柱：Rtx-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm  
 柱温：100°C (0.5 min)\_30°C/min\_280°C (10 min)  
 柱流量：1.0 mL/min  
 流速控制方式：恒线速度方式  
 进样口温度：280°C  
 进样方式：不分流  
 进样量：1 μL  
 离子源温度：260°C  
 接口温度：280°C  
 扫描质量范围：45 ~ 500 amu  
 采用 Scan 方式定性  
 采用 SIM 方式定量

## 结果讨论

### 2.1 多氯联苯标准谱图

多氯联苯标准溶液扫描总离子流图及质量色谱图如图 1 所示。

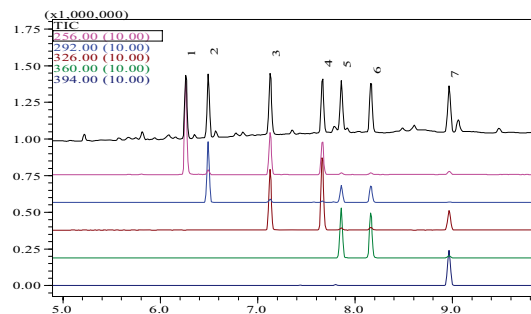


图 1 多氯联苯 TIC 图

表 1 7 种多氯联苯化合物名称及保留时间

ID	化合物名称	保留时间 (min)
1	PCB28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	6.258
2	PCB52 (2,2',5,5'-Tetra chlorobiphenyl)	6.492
3	PCB101 (2,2',4,5,5'-Pen tachlorobipenyl)	7.125
4	PCB118 (2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	7.667
5	PCB138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	7.858
6	PCB153 (2,2',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	8.158
7	PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	8.967

表 2 7 种多氯联苯离子选择

ID	化合物名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	PCB28	256	258, 186
2	PCB52	292	220, 290
3	PCB101	326	254, 328
4	PCB118	326	328, 254
5	PCB138	360	362, 290
6	PCB153	360	362, 290
7	PCB180	394	396, 324

## 2.2 标准曲线

配制多氯联苯混合标液，浓度分别为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.3  $\mu\text{g/mL}$ ，SIM 方式采集，得到标准曲线如下图 2 所示，相关系数 R 值均在 0.999 以上。

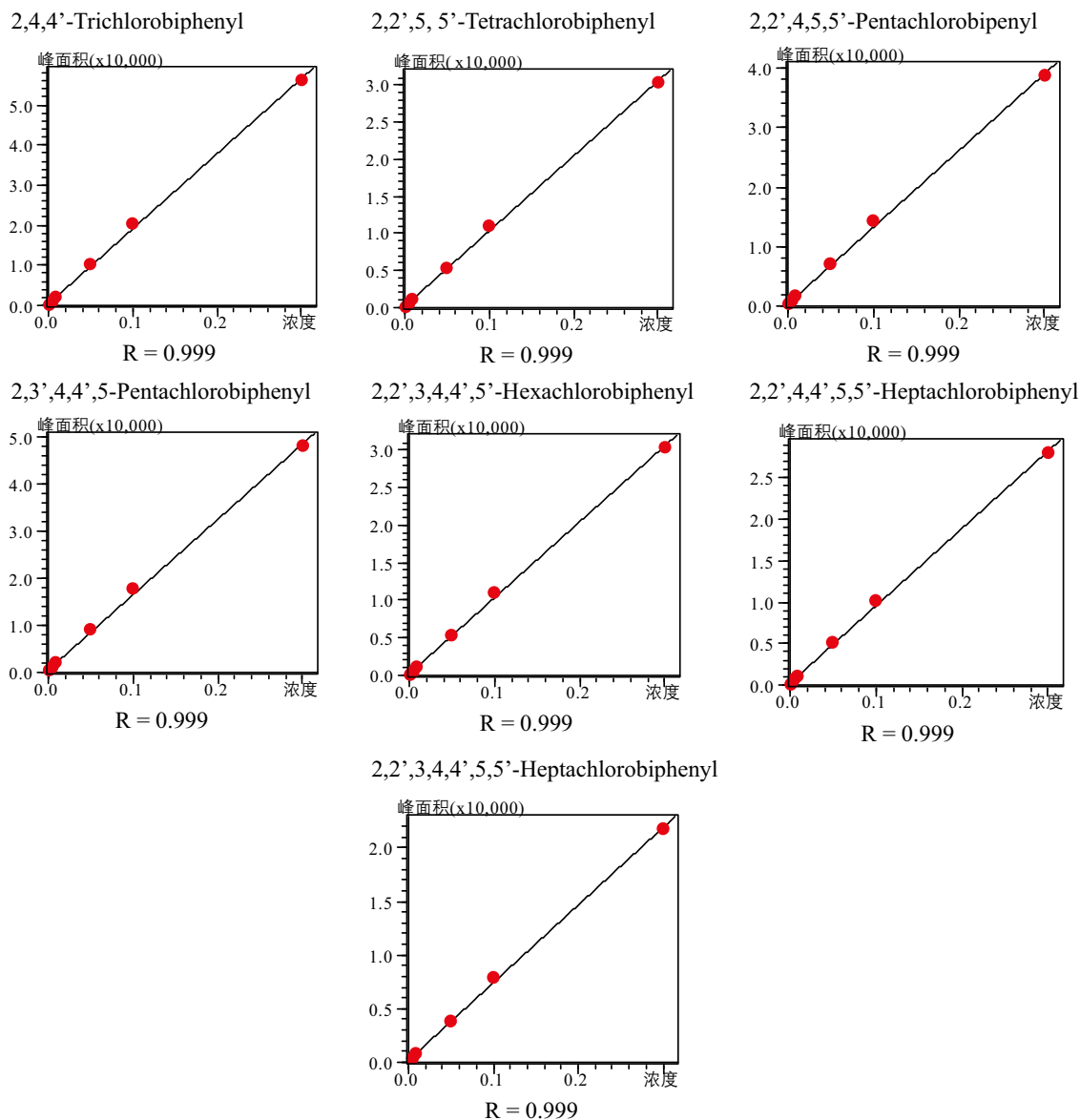


图 2 7 种多氯联苯标准曲线

## 2.3 精密度测试

取 0.01  $\mu\text{g/mL}$  的 7 种多氯联苯混合标液，连续测定 5 次，考察仪器精密度，重复性结果见表 3、表 4 所示。

表3 保留时间重复性数据 (n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	6.268	6.495	7.135	7.674	7.867	8.172	8.980
2	6.268	6.496	7.135	7.674	7.867	8.172	8.979
3	6.269	6.496	7.136	7.675	7.867	8.173	8.981
4	6.268	6.496	7.135	7.674	7.866	8.172	8.979
5	6.268	6.496	7.136	7.674	7.866	8.172	8.979
平均值	6.268	6.496	7.135	7.674	7.867	8.172	8.980
RSD (%)	0.007	0.007	0.008	0.006	0.007	0.005	0.010

表4 峰面积重复性数据(n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	2,098	1,498	1,423	1,953	1,158	1,099	843
2	2,145	1,441	1,432	1,887	1,181	1,097	850
3	2,112	1,424	1,402	2,083	1,158	1,065	842
4	2,130	1,460	1,396	1,935	1,185	1,061	863
5	2,096	1,414	1,399	1,929	1,168	1,045	856
平均值	2,116	1,447	1,410	1,957	1,170	1,073	851
RSD (%)	1.0	2.3	1.1	3.8	1.1	2.2	1.0

表5 加标回收结果

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	0.00493	0.00465	0.00502	0.00461	0.00451	0.00507	0.00483
2	0.00466	0.00443	0.00507	0.00481	0.00458	0.00467	0.00468
3	0.00488	0.00473	0.00499	0.00465	0.00464	0.00483	0.00494
4	0.00480	0.00442	0.00491	0.00473	0.00456	0.00478	0.00459
5	0.00475	0.00433	0.00505	0.00481	0.00485	0.00496	0.00471
平均值(μg/g)	0.00480	0.00451	0.00501	0.00472	0.00463	0.00486	0.00475
RSD (%)	2.2	3.8	1.3	1.9	2.9	3.2	2.9
平均回收率 (%)	96.1	90.2	100.2	94.4	92.6	97.2	95.0

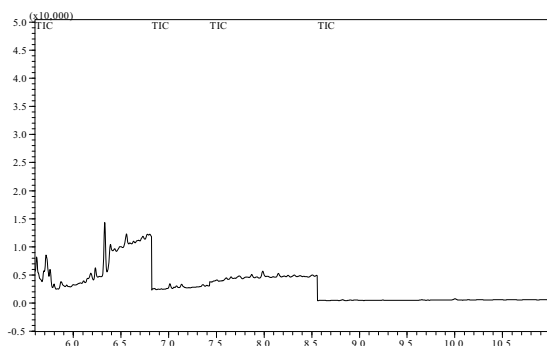


图3 空白样品TIC图

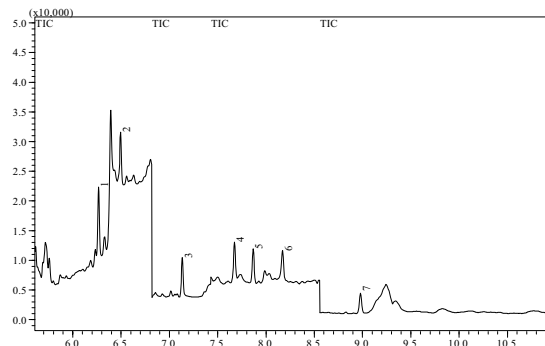


图4 空白样品加标TIC图

## 2.5 检出限与定量限

以3倍信噪比计算7种多氯联苯的检出限,10倍信噪比计算7种多氯联苯的定量限,各组分的检出限及定量限见表6。

表6 多氯联苯的检测限及定量限

ID	化合物	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	PCB28	0.11	0.36
2	PCB52	0.08	0.27
3	PCB101	0.09	0.30
4	PCB118	0.13	0.43
5	PCB138	0.09	0.31
6	PCB153	0.10	0.33
7	PCB180	0.14	0.47

## 结论

本文利用岛津公司的GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪测定土壤中7种多氯联苯,方法操作简单,线性、重复性好,加标回收率在90.2~100.2%之间,完全满足土壤中多氯联苯检测的要求,对土壤中多氯联苯的监测具有较强的实用性。