

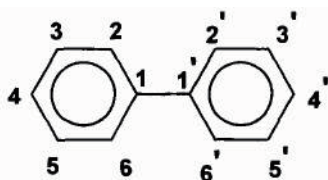
GPC-GCMS 测定水产品中的多氯联苯

GCMS-126

摘要：建立了水产品中7种多氯联苯含量的在线凝胶色谱-气相色谱质谱(GPC-GCMS)分析方法。样品经正己烷丙酮混合溶液超声提取、玻璃硅胶层析柱净化后，再经在线 GPC 进入 GCMS 进行检测。样品添加回收率在 81.6~118.6% 之间，方法的检出限和定量限范围分别为 0.02~0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.06~0.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法前处理操作简单、实用性强，适用于水产品中多氯联苯的快速测定。

关键词：气相色谱-质谱联用仪 水产品 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物，其同分异构体和同系物多达 209 种，通常简称 PCBs。



多氯联苯结构示意图

PCB 在机体内有很强的蓄积性，并通过食物链逐渐被富集。已知水中含 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 PCB 时，在鱼体内的蓄积可达到水中浓度的 20 万倍，因此食鱼性鸟、兽体内的蓄积浓度较高。一些海中的大鱼和空中的凶鸟，如鲨鱼、海豹、猛禽，其体内 PCB 浓度可比周围环境高 10.7 ~ 10.8 倍。从南极的企鹅到北极的海豹体内都曾检出 PCB，因而 PCB 污染已成为全球性的问题。

由于 PCBs 脂溶性高，且不易被生物分解，所以易于在生物体内富集并通过生物链不断累积。PCBs 对人体健康有巨大的危害，能引起肝功能衰竭、内分泌紊乱并可能诱发癌症等。随着 PCBs 对人体健康和生态环境的巨大危害逐渐被人们认知，世界各国相继在上世纪 70 ~ 80 年代停止了 PCBs 的生产（我国于 1974 年停止生产 PCBs）。

欧盟委员会条例 (EC)No1881/2006，设定食品中某些污染物的最高含量中规定了食品中二恶英类多氯联苯的最大限量值，该条例于 2007 年 3 月 1 日实施。

中华人民共和国国家标准《食品中污染限量》(GB 2762-2005) 对海产品中多氯联苯的残留量也做出了规定，海产鱼、贝、虾以及藻类食品（可食部分）中多氯联苯的最大残留限量总和不得超过 2.0 mg/kg 。

凝胶渗透色谱 (GPC) 作为一种样品净化技术能有效地去除样品基质中的油脂、色素等干扰杂质，在日常分析中已得到广泛的应用。但常规的 GPC 一般采用离

线方法，存在操作烦琐、样品处理时间长、溶剂用量大等缺点，限制了其在众多领域的广泛应用。

本文采用在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱 (GPC-GCMS) 技术，结合大体积进样，同时检测水产品中的 7 种多氯联苯，具有检出限低、快速、简便、重复性好等优点及较好的实际应用价值。

实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱串联气相色谱质谱联用仪 (GPC-GCMS)

1.2 分析条件

1.2.1 GPC 凝胶色谱条件

色谱柱：Shodex CLNpak

EV-200 150 mm \times 2.1 mm

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7 体积)

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

流速：0.1 mL/min

进样体积：10 μL

1.2.2 GCMS (GCMS-QP2010 Ultra) 条件

色谱柱：惰性石英管 5 m \times 0.53 mm

Rtx-5 ms 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

PTV 进样方式：不分流进样

进样口温度程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_{100 $^{\circ}\text{C}$ /min} 250 $^{\circ}\text{C}$ (11.6 min)

柱温程序：82 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_{20 $^{\circ}\text{C}$ /min} 300 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

载气：He 恒压控制

柱前压：120 kPa

柱流量：1.75 mL/min

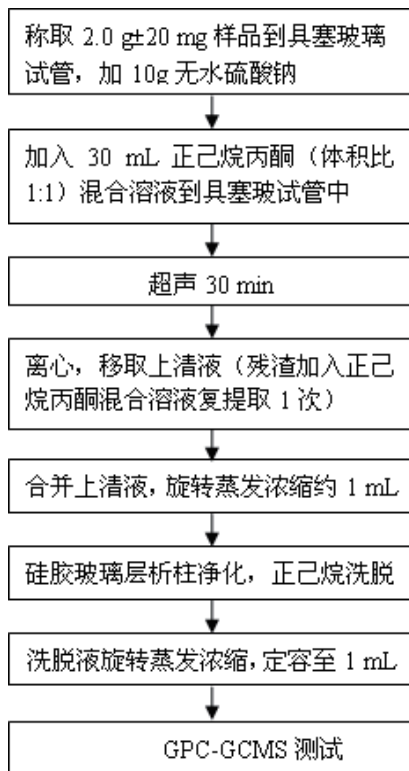
离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

全扫描范围：86~600 m/z

样品前处理

样品绞碎匀浆后，按以下步骤处理样品。



样品前处理

3.1 多氯联苯标准谱图

7种多氯联苯混合标准溶液色谱图如图1所示。

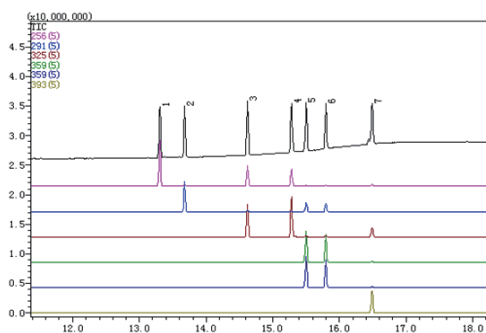


图1 7种多氯联苯混合标准溶液的 TIC 图

表1 7种多氯联苯化合物名称及保留时间

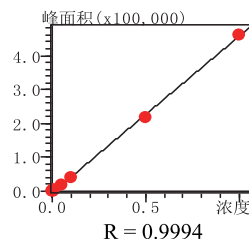
序号	化合物名称	保留时间 (min)
1	PCB28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	13.308
2	PCB52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	13.683
3	PCB101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl)	14.625
4	PCB118 (2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	15.283
5	PCB138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	15.500
6	PCB153 (2,2',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	15.800
7	PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	16.492

表2 7种多氯联苯选择离子

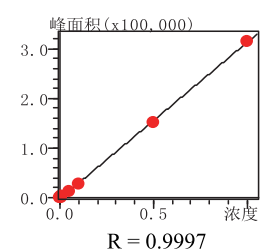
序号	化合物名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	PCB28	256	258、186
2	PCB52	292	220、290
3	PCB101	326	254、328
4	PCB118	326	328、254
5	PCB138	360	362、290
6	PCB153	360	362、290
7	PCB180	394	396、324

3.2 标准曲线

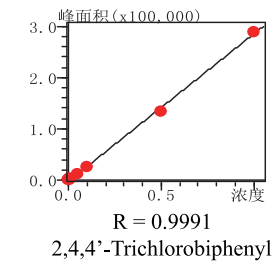
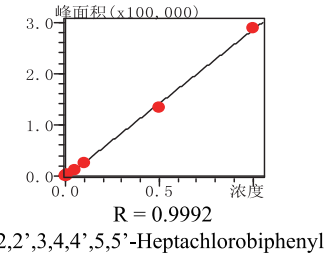
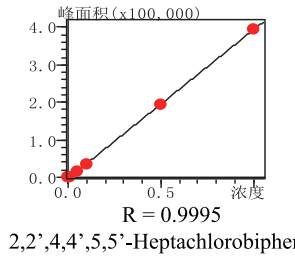
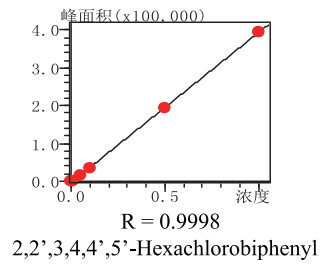
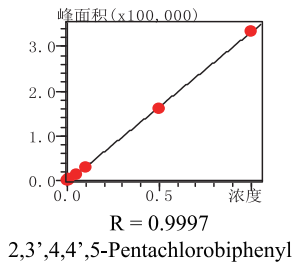
配制 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的多氯联苯混合标准系列浓度，以 SIM 方式采集，得到各组标准曲线如下图所示，相关系数 R 值均在 0.999 以上。



2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl



2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl



3.3 精密度实验

取 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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。

表 3 保留时间重复性数据 (n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	13.287	13.665	14.614	15.293	15.502	15.800	16.489
2	13.287	13.665	14.614	15.287	15.499	15.799	16.490
3	13.290	13.668	14.613	15.290	15.499	15.799	16.489
4	13.290	13.667	14.612	15.289	15.498	15.796	16.487
5	13.289	13.666	14.614	15.290	15.501	15.798	16.488
平均值	13.289	13.666	14.613	15.290	15.500	15.798	16.489
RSD%	0.011	0.010	0.006	0.014	0.011	0.010	0.007

表 4 峰面积重复性数据 (n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	1,513	1,138	758	677	379	547	522
2	1,516	1,198	830	747	422	519	511
3	1,457	1,135	805	686	410	502	513
4	1,496	1,211	776	723	412	522	511
5	1,487	1,132	802	740	413	551	484
平均值	1,494	1,163	794	715	407	528	508
RSD%	1.6	3.3	3.5	4.4	4.0	3.9	2.8

3.4 回收率实验

准确称取 2 份水产品空白样品, 将多氯联苯混合标液添加于其中一份空白样品中, 添加浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 按前述的前处理步骤进行样品前处理, 考察方法回收率, 结果如表 5 所示。样品色谱图见图 3, 样品加标色谱图见图 4。

表 5 加标回收结果

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
空白样品 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	-	-	-	-	-
加标样品 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5.78	5.93	4.71	5.39	4.83	4.82	4.08
回收率 (%)	115.6	118.6	94.2	107.8	96.6	96.4	81.6

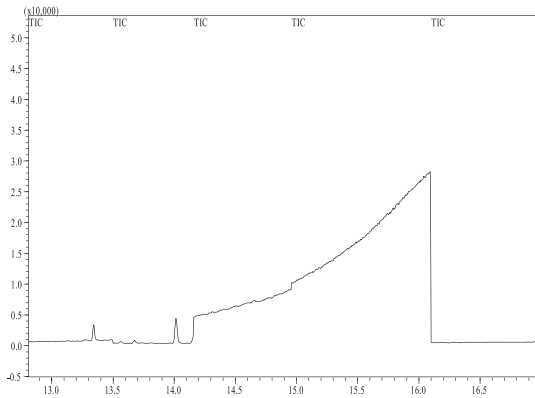


图 3 空白样品 TIC

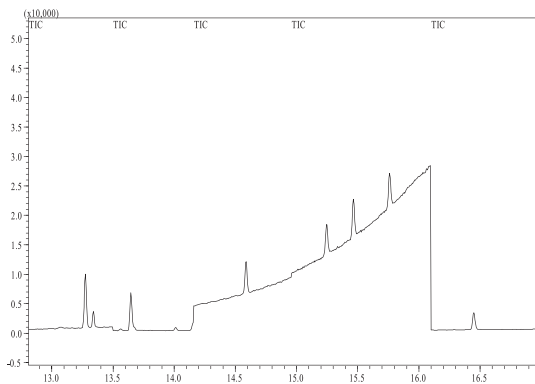


图 4 空白样品加标 TIC 图

结论

本文利用岛津在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱 (GPC-GCMS) 联用仪测定水产品中 7 种多氯联苯含量, 方法操作简单, 线性、重复性好, 加标回收率在 81.6~118.6% 之间, 方法的检出限和定量限范围分别为 0.02~0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.06~0.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。完全满足水产品中多氯联苯检测的要求, 能够有效的监控水产品中多氯联苯的含量。

3.5 检测限及定量限

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, 各组分检出限及定量限结果见表 6。

表 6 7 种多氯联苯的检测限及定量限

序号	化合物	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	PCB28	0.03	0.11
2	PCB52	0.02	0.06
3	PCB101	0.05	0.17
4	PCB118	0.05	0.17
5	PCB138	0.07	0.22
6	PCB153	0.07	0.23
7	PCB180	0.09	0.32