

GC-MS/MS 法测定植物油中 7 种多氯联苯

GCMSMS-027

摘要：本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 测定植物油中 7 种指示性多氯联苯的分析方法。该方法在 1~100 μg/L 的浓度范围内，7 种多氯联苯的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 5 μg/L 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 为 3.72% 以下。在 10 μg/kg 的加标浓度下，加标回收率在 79~92% 之间，7 种多氯联苯的最低检出限为 0.01 μg/kg，完全满足日常检测对植物油中多氯联苯风险评估的检测要求。

关键词：GC-MS/MS 植物油 多氯联苯

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, 简称 PCBs) 是一组性质稳定、难以降解的有机污染物，具有致癌、致畸、致突变作用，并且可通过环境污染、食物链富集、接触性污染等多种方式危及人体健康，是斯德哥尔摩国际公约中 12 种持久性有机污染物之一，并已被 US EPA 列入优先检测的有机污染物名单。在多种 PCBs 中，PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 及 PCB180 等 7 种 PCBs 在大多数样品中的含量性对较高，因此，这 7 种 PCBs 作为代表性污染物用于检测样品的污染情况。

目前，多氯联苯的检测方法有 GC-ECD 法、同位素稀释高分辨质谱法、GCMS-SIM 法等。利用选择离子检测法 (SIM) 虽然灵敏度高，但基体干扰影响目标物定性定量的准确性。

本文采用溶剂提取植物油，利用三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 的多反应监测 (MRM) 技术，实现植物油中多氯联苯的高灵敏同时检测，回收率、检测限等满足检测植物油中多氯联苯的检测要求，可用于植物油生产工艺的质量控制与污染控制分析，保证植物油的质量安全。

实验部分

1.1 仪器

三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱 : Rtx-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度 : 300°C

进样方式 : 不分流进样

柱温程序 : 150°C (1 min)_15°C /min_

280°C (5 min)_20°C /min_300°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 : 230°C

色谱 - 质谱接口温度 : 280°C

溶剂延迟时间 : 4 min

采集方式 : MRM, 特征离子见表 1

1.3 样品制备

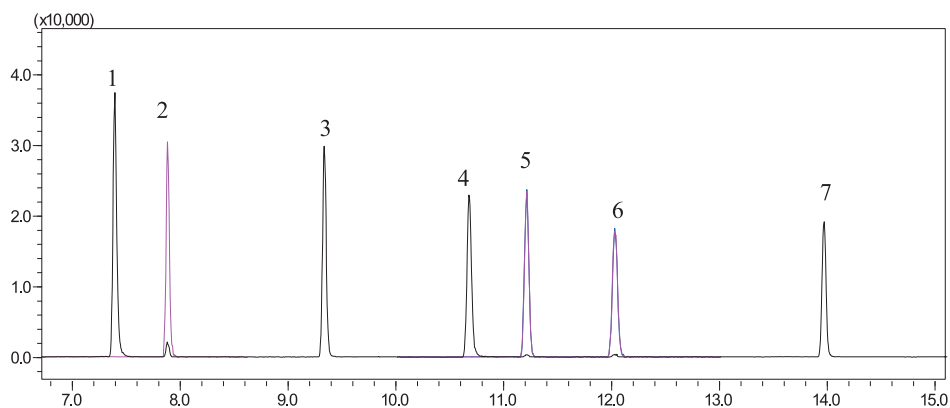
取植物油样品 2.5 g 于 50 mL 塑料离心管中，加入 5 mL 正己烷振荡溶解，然后加入 25 mL 乙腈充分振荡后，超声萃取 30 min，充分静置后，将乙腈层转入锥形瓶中；然后再加入 20 mL 乙腈重复提取一次，合并乙腈提取液，过滤后滤液于 40°C 旋转蒸发仪中蒸发近干，以正己烷定容至 1 mL 后上 GC-MS/MS 分析。

表 1 组分名称、保留时间及特征离子

编号	保留时间	IUPAC 命名	系统命名	定量离子(CE)	定性离子1(CE)	定性离子2(CE)	CAS号
1	7.398	PCB28	2,4,4'-三氯联苯	256>186(30)	256>221(15)	256>151(40)	7012-37-5
2	7.891	PCB52	2,2',5,5'-四氯联苯	292>222(30)	292>220(30)	292>257(25)	35693-99-3
3	9.346	PCB101	2,2',4,5,5'-五氯联苯	326>256(30)	326>291(20)	326>254(30)	37680-73-2
4	10.690	PCB118	2,2',4,4',5'-五氯联苯	326>256(30)	326>254(30)		31508-00-6
5	11.225	PCB138	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	360>290(30)	360>325(20)	360>288(30)	35065-28-2
6	12.049	PCB153	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	360>290(30)	360>325(20)	360>288(30)	35065-27-1
7	13.983	PCB180	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	394>324(30)	394>322(30)	394>259(20)	35065-29-3

结果讨论

2.1 色谱图



1.PCB28 2.PCB52 3.PCB101 4.PCB118 5.PCB138 6.PCB153 7.PCB180

图 17 种 PCB 标准品溶液(20 μ g/L)的TIC谱图

2.2 线性范围

取 10 mg/L 7 种 PCB 混标溶液，配制成浓度为 1、2、5、10、20、50、100 μ g/L 的标准溶液。以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线如下图所示，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 5 μ g/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

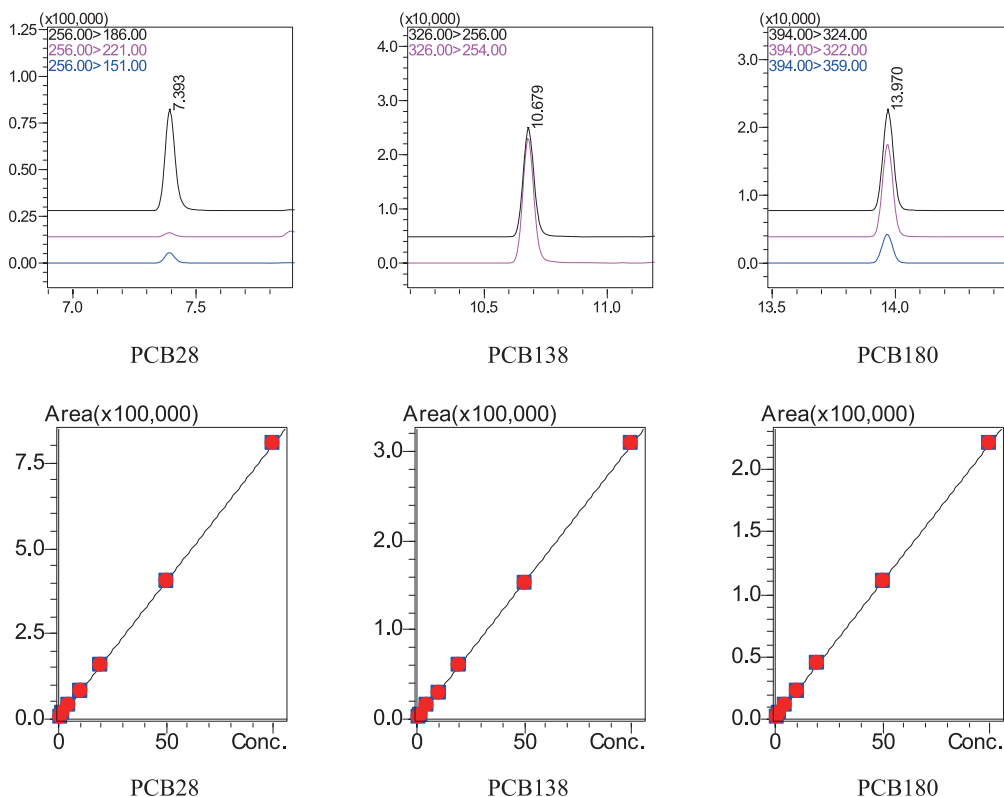


图 23 种 PCB 的质量色谱图及标准曲线

表 2PCB 各物质标准曲线相关系数、最低检出限(LOD)及峰面积的RSD(%)

编号	化合物名称	相关系数r	LOD($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD%(n=6)
1	PCB28	0.99998	0.002	2.30
2	PCB52	0.99998	0.006	2.69
3	PCB101	0.99999	0.005	2.42
4	PCB118	0.99999	0.004	3.72
5	PCB138	0.99997	0.005	2.28
6	PCB153	0.99997	0.010	2.19
7	PCB180	0.99999	0.005	1.54

2.3 回收率测试

取 2.5 g 样品, 加入一定量 PCB 混标溶液, 加标浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率如表 3 所示, 回收率在 79% – 92% 之间。

表 3 样品加标回收

No.	组分名称	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		No.	组分名称	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		测定值	回收率			测定值	回收率
1	PCB28	9.14	91.4	5	PCB138	8.08	80.8
2	PCB52	8.28	82.8	6	PCB153	8.11	81.1
3	PCB101	8.05	80.5	7	PCB180	7.96	79.6
4	PCB118	8.06	80.6				

2.4 样品分析

利用前处理方法, 对市售的 2 种植物油进行检测, 其色谱图见图 3 所示, 检测结果显示两种植物油均未含 7 种多氯联苯。

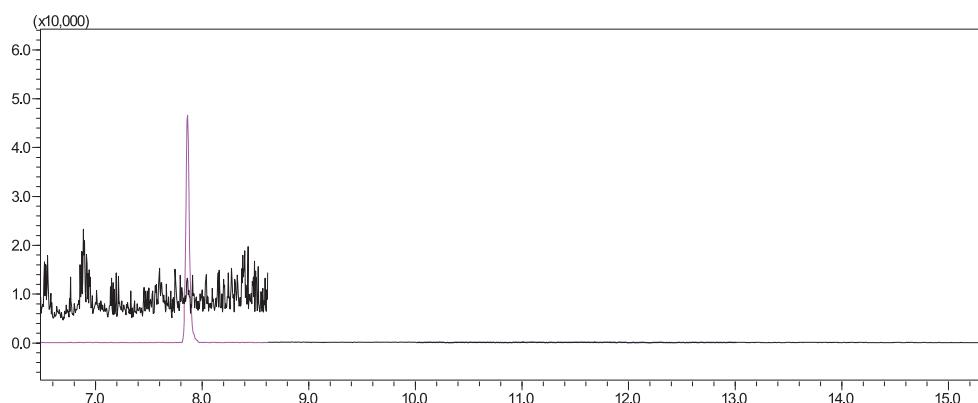


图 3 某植物油样品的 TIC 图

结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对植物油中的 7 种多氯联苯进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标浓度下, 加标回收率在 79~92% 之间, 最低检出限均小于 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。采用串级质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性, 完全满足日常检测对植物油中多氯联苯风险评估的检测要求, 同时也可以为植物油质量的日常监管和品质控制提供参考。