

GC-MS/MS 法检测土壤中 18 种多氯联苯

GCMSMS-148

摘要：本文采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，结合 Smart database 数据库，建立了 HJ743-2015 标准中规定的土壤中 18 种多氯联苯（PCBs）的检测方法。选取土壤为代表物，样品超声提取后经固相萃取柱净化，正己烷定容。在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立内标法标准曲线，18 种 PCBs 线性关系良好，相关系数 R^2 大于 0.995，检出限低于 1 $\mu\text{g/kg}$ ，六次重复进样的相对标准偏差小于 3%。在 2 $\mu\text{g/kg}$ 浓度水平下，加标回收计算回收率，均在 85.97~113.28% 之间。该方法简便快捷、抗干扰能力强、灵敏度高，能够满足 HJ743-2015 标准检测要求。

关键词：三重四极杆气质联用仪 多氯联苯 土壤

多氯联苯（PCBs, Polychlorodiphenyls）又称氯化联苯，是一类人工合成有机物，是联苯苯环上的氢原子被氯所取代而形成的一类氯化物，并按照氯原子数或氯的百分含量分别加以标号。PCBs 是目前国际上关注的 12 种持久性有机污染物，具有典型的持久性有机污染物特性，包括难降解性、生物毒性、生物蓄积性和远距离迁移性，具有稳定的物理化学性质和较强的腐蚀性。PCBs 属于致癌物质，易累积在脂肪组织，造成脑部系

统疾病，并影响神经、生殖及免疫系统。HJ743-2015 标准规定了土壤中 18 种 PCBs 的检测方法，并于 2015 年 7 月 1 日正式实施。

本文使用超声提取土壤中 18 种 PCBs，佛罗里硅土 SPE 柱净化，建立了在 GCMS-TQ8040 三重四极杆串联气相色谱质谱仪上检测 18 种 PCBs 的仪器检测方法，实现了土壤中 18 种 PCBs 的快速检测。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

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

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $_20^{\circ}\text{C}/\text{min}_260^{\circ}\text{C}$
(1 min) $_10^{\circ}\text{C}/\text{min}_300^{\circ}\text{C}$ (4 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流 (1 min)

进样量：1 μL

高压进样：150 kPa

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度 (40 cm/sec)

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM

1.3 样品前处理

准确称取 5 g 土壤样品于离心管，加入 30 mL 正己烷 / 丙酮 (1/1) 溶液超声提取 10 min，重复以上步骤 2 次合并提取液（合计 90 mL）过无水硫酸钠脱水，于 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下旋蒸至约 2 mL 待净化。佛罗里硅土 SPE 柱用 8 mL 正己烷洗涤，上样，弃去溶液，用 10 mL 正己烷 / 丙酮 (9/1) 溶液洗脱 SPE 柱，收集于试管中。氮吹至干燥，加入内标物 PCB209，正己烷定容至 2 mL，待 GC-MS/MS 分析。

结果与讨论

2.1 MRM 参数

使用岛津环境污染物数据库结合 HJ743-2017 标准推荐条件建立仪器方法，需先采集 19 种 PCBs 全扫描数据 (18 种 PCBs 目标化合物，内标物 PCB209)，得到 PCBs 的 TIC 图如图 1 所示。

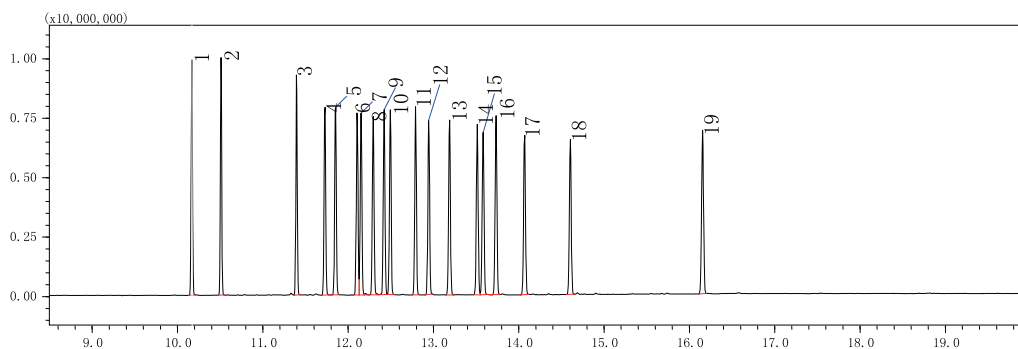


图1 PCBs全扫描谱图

结合全扫描数据得出的保留时间，利用 Smart Database 数据库自动生成 MRM 方法（MRM 参数见表 1）。

表1 MRM采集参数

No.	化合物名称	保留时间(min)	定量离子	CE	定性离子	CE
1	PCB28	10.170	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26
2	PCB52	10.510	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
3	PCB101	11.395	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
4	PCB81	11.730	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
5	PCB77	11.855	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
6	PCB123	12.105	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
7	PCB118	12.155	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
8	PCB114	12.295	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
9	PCB153	12.425	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
10	PCB105	12.495	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
11	PCB138	12.790	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
12	PCB126	12.945	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
13	PCB167	13.190	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
14	PCB156	13.515	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
15	PCB157	13.585	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
16	PCB180	13.735	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28
17	PCB169	14.070	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
18	PCB189	14.605	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28
19	PCB209	16.155	497.70>427.80	30	499.70>429.80	30

2.2 标准溶液色谱图

5 $\mu\text{g/L}$ 的 19 种 PCBs 标准溶液 MRM 图如图 2 所示，19 种目标化合物 MRM 质量色谱图如图 3 所示。

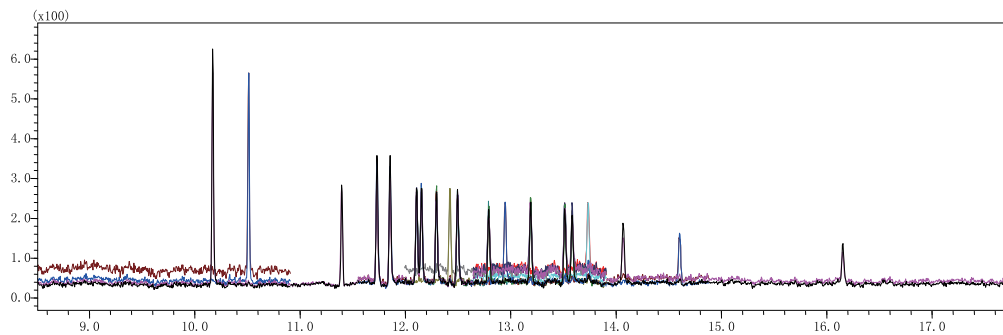
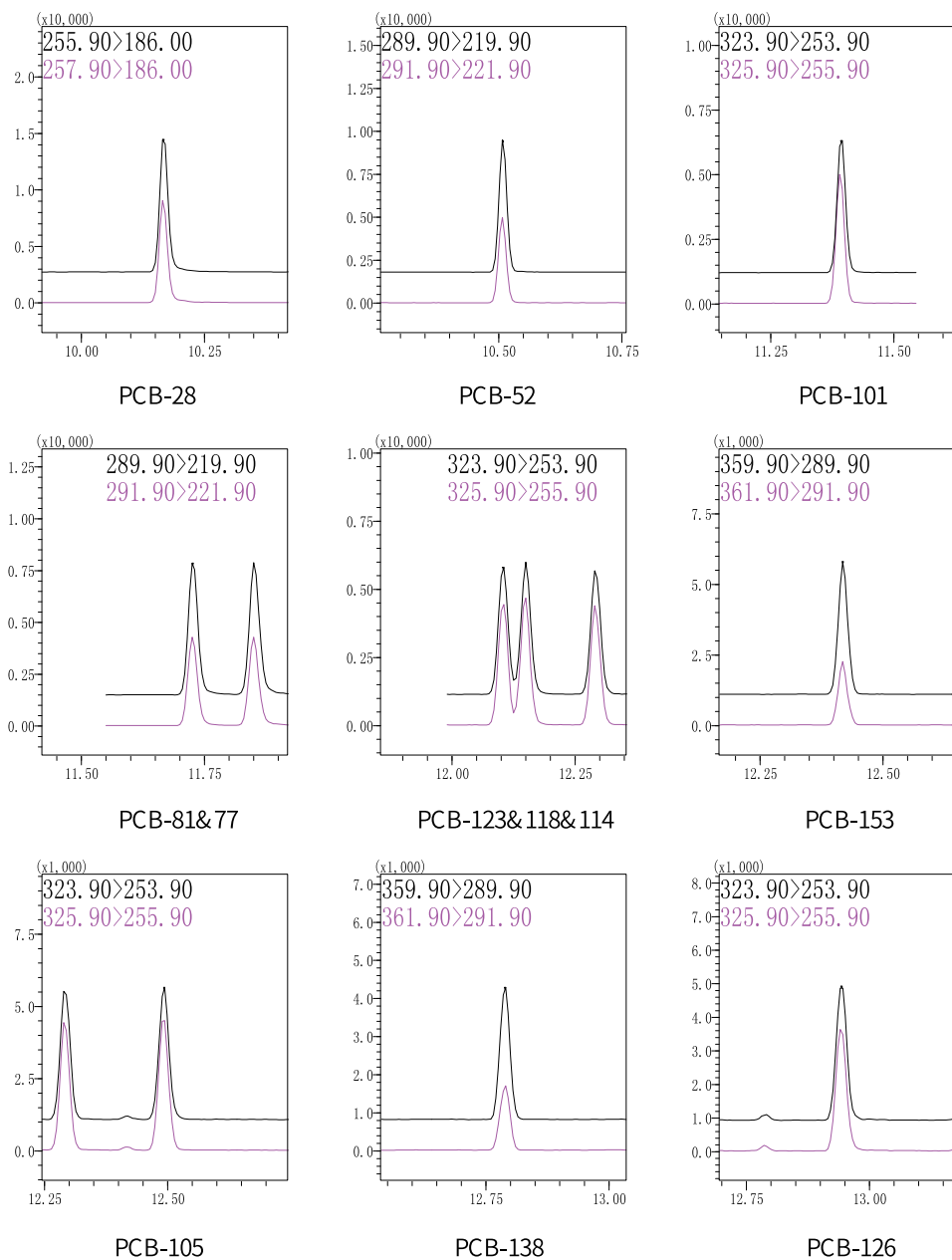


图2 5 $\mu\text{g/L}$ 19种PCBsMRM谱图



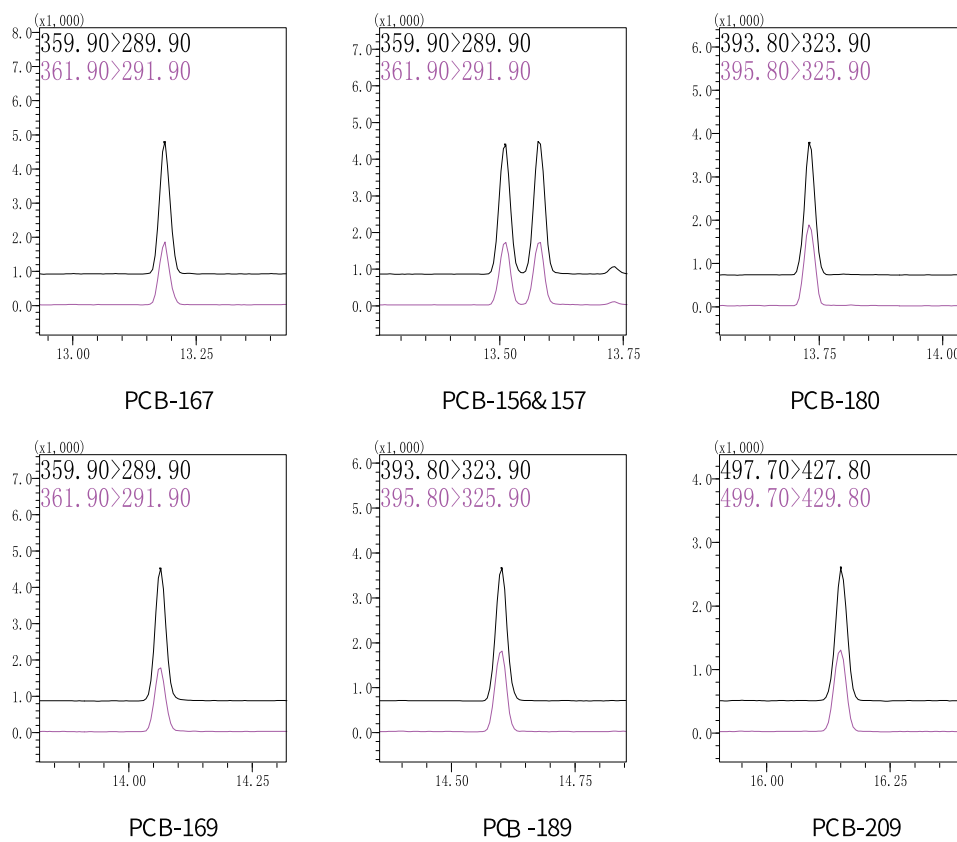


图3 19种PCBs (5 µg/L) MRM谱图

2.3 重复性结果

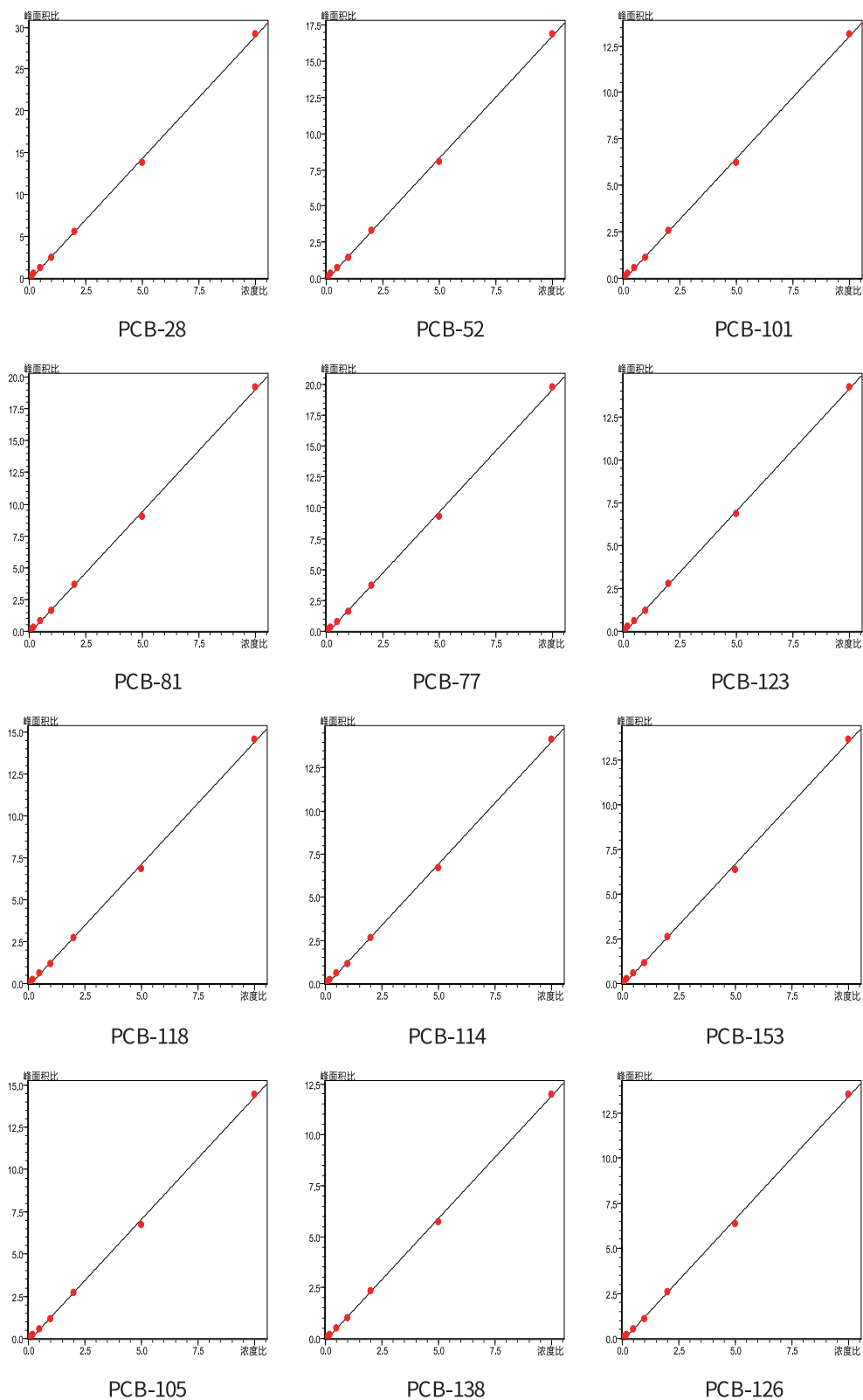
浓度 10 µg/L 的 PCBs 标准溶液，重复进样 6 次，各组峰面积及 RSD，见表 2。

表2 19种PCBs重复性试验结果

No.	名称	峰面积						峰面积 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	PCB28	13314	13614	13394	13147	13557	13431	1.26
2	PCB52	7989	8041	7975	7839	7894	7873	0.98
3	PCB101	5740	5691	5578	5515	5627	5638	1.42
4	PCB81	8227	8298	8105	8137	8149	7857	1.85
5	PCB77	8504	8504	8386	8351	8301	8224	1.33
6	PCB123	5591	5668	5770	5557	5645	5721	1.40
7	PCB118	5679	5564	5726	5495	5718	5648	1.62
8	PCB114	5666	5680	5334	5410	5421	5582	2.65
9	PCB153	5535	5505	5477	5561	5449	5523	0.74
10	PCB105	5789	5767	5897	5587	5742	5617	2.00
11	PCB138	4541	4506	4386	4465	4394	4495	1.40
12	PCB126	4829	5075	4749	4990	4974	4960	2.41
13	PCB167	5135	5083	5213	5050	5140	4925	1.94
14	PCB156	4792	4961	4903	4824	4646	4711	2.44
15	PCB157	4775	4758	4881	4644	4850	4549	2.65
16	PCB180	3930	3977	3793	3869	3826	3959	1.92
17	PCB169	4893	4911	4822	4817	4957	4866	1.11
18	PCB189	4189	4126	3937	4026	3996	3928	2.59
19	PCB209	3039	3073	3031	2952	2970	2862	2.56

2.4 标准曲线

使用正己烷分别配制浓度为 1、2、5、10、20、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的 18 种 PCBs 标准溶液 (内标物 PCB209 含量均为 10 $\mu\text{g/L}$, 供 GC-MS/MS 分析。以浓度比作为横坐标, 峰面积比作为纵坐标, 绘制内标法标准曲线并计算最低检测限 (LOD)。标准曲线如图 4 所示, 18 种 PCBs 标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 见表 2。



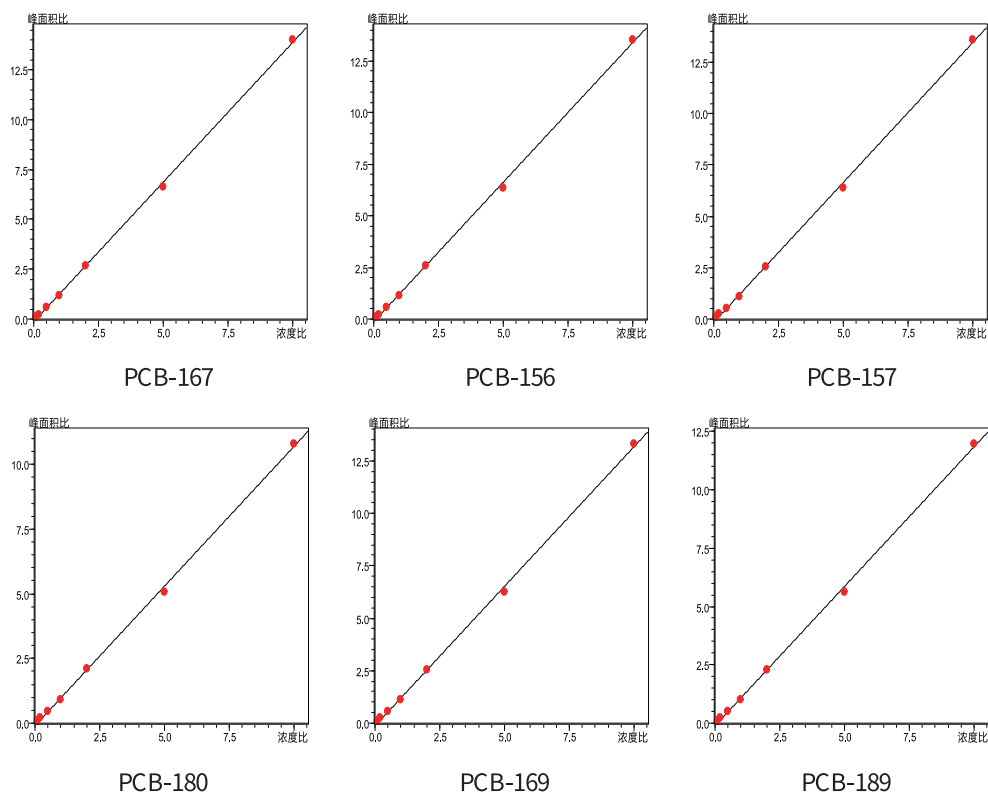


图4 18种PCBs化合物标准曲线

表3 18种PCBs标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD, $\mu\text{g/L}$)

No.	名称	相关系数 R^2	LOD	No.	名称	相关系数 R^2	LOD
1	PCB28	0.99977	0.0988	10	PCB105	0.99796	0.2271
2	PCB52	0.99969	0.1246	11	PCB138	0.99833	0.2287
3	PCB101	0.99964	0.1513	12	PCB126	0.99884	0.6405
4	PCB81	0.99931	0.1147	13	PCB167	0.99846	0.3262
5	PCB77	0.99875	0.1293	14	PCB156	0.99914	0.5987
6	PCB123	0.99906	0.1786	15	PCB157	0.99754	0.8929
7	PCB118	0.99827	0.1813	16	PCB180	0.99769	0.5679
8	PCB114	0.99889	0.1840	17	PCB169	0.99801	0.4440
9	PCB153	0.99886	0.1979	18	PCB189	0.99820	0.4682

2.5 回收率测试

在空白土壤样品中加入 18 种 PCBs 混标，添加浓度为 $2 \mu\text{g/kg}$ ，按照 1.3 样品前处理流程分别平行处理 6 份，使用内标法定量，18 种 PCBs 的加标平均回收率及 RSD% 结果见表 4。

表4 18种PCBs加标回收率

No.	名称	回收率 (%)	RSD (%)	No.	名称	回收率 (%)	RSD (%)
1	PCB28	85.97	5.74	10	PCB105	113.28	5.73
2	PCB52	92.40	5.87	11	PCB138	103.82	7.89
3	PCB101	104.21	6.35	12	PCB126	110.72	6.92
4	PCB81	109.10	5.63	13	PCB167	107.04	6.58
5	PCB77	111.33	6.29	14	PCB156	106.99	6.49
6	PCB123	107.57	7.07	15	PCB157	105.65	6.70
7	PCB118	108.80	5.86	16	PCB180	107.50	6.55
8	PCB114	110.13	6.10	17	PCB169	105.59	5.98
9	PCB153	105.54	6.28	18	PCB189	110.88	7.35

结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8040) 分析土壤中 18 种多氯联苯 (PCBs), 在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内, 相关系数 R^2 均在 0.995 以上, 连续进样 6 针各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在 3% 以下, 在 2 $\mu\text{g/kg}$ 的加标水平下, 各组分的加标回收率分别在 85.97~113.28% 之间, 此方法操作简单, 方便, 可以为土壤中 PCBs 测定提供参考。