

GCMSMS 法测定沉积物中工业多氯联苯 Aroclor

GCMSMS-190

摘要：本文参考 EPA8082 和 HJ890-2017《土壤和沉积物 多氯联苯混合物的测定 气相色谱法》，建立了一种使用 GCMSMS 检测沉积物中工业多氯联苯 Aroclor 的方法。与标准中所述 GC-ECD 方法相比，利用 GCMSMS 抗干扰能力强的特点，一次分析可以同时实现定性与定量分析沉积物样品中 Aroclor1254 和 Aroclor1260。

关键词：气相色谱三重四极杆质谱联用仪 沉积物 多氯联苯 Aroclor

多氯联苯 (Polychlorodiphenyls, PCBs) 在结构上是在其母体——联苯分子的苯环上一定数目的氢原子被氯原子取代而形成。因氯原子取代的数目和位置不同，PCBs 共有 209 种可能的结构。

Aroclor 是一种典型的工业 PCB 商品名，Aroclor 名字后一般跟有四位数字。数字的前两位数通常是 10 或 12，数字 12 表示正常的 Aroclor，而数字 10 则表示是一种 Aroclor 的蒸馏产品，四位数字的后两位数表示氯在 Aroclor 中所占的重量百分比（如按重量 Aroclor1254 大约含有 54% 的氯）。

Aroclor 是由多种 PCB 单体组成而成的混合物。对于 Aroclor 的定性分析，一般通过比较样品中各 PCB 单体含量比例与 Aroclor 标准品中各 PCB 单体

含量比例是否一致来判断样品中是否含有 Aroclor。

由于基质干扰严重，对于 Aroclor 分析通常使用 GC-ECD 配合双柱定性的方法来实现，其中一根色谱柱用于定量分析 Aroclor，另一根色谱柱辅助定性，排除基质干扰带来的假阳性（HJ 891 和 EPA 8082 标准均采用此方法）。

本文使用 GCMS-TQ8050NX 三重四极杆气质联用仪，利用 MRM 模式的高选择性和抗干扰能力强的特点实现单柱同时定性及定量分析沉积物样品中 Aroclor。与 GC-ECD 双柱定性方法相比，GCMSMS 方法具有更高的灵敏度和抗干扰能力，一次进样可以实现同时定性与定量分析样品中 Aroclor1254 和 Aroclor1260。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS (30m×0.25mm×0.25μm)

柱温程序：100°C (2min) _15°C /min_160°C _
5°C /min_300°C (1min)

进样口温度：280°C

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：45.0 cm/s

进样方式：不分流进样

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：300°C

检测器电压：调谐电压 +0.5kV

采集模式：MRM，离子信息见表 1

■ 结果与讨论

2.1 Aroclor 中 PCB 单体含量

Aroclor 主要用作电气设备中的冷却剂和绝缘剂，成分复杂，由多种 PCB 单体（三氯联苯至七氯联苯）组成。不同种类 Aroclor 中各 PCB 单体含量不同，利用各 PCB 单体含量之比作为特征可以判断样品中是否含有该种类 Aroclor。例如，二氯联苯和三氯联苯在低氯代 Aroclor 中丰度较高，如 Aroclor1016、1221；四氯联苯在低氯代和高氯代 Aroclor 中丰度较高；五氯联苯在高氯代 Aroclor 中丰度较高，如 Aroclor1248、1254 和 1260。

使用含有 18 种 PCB 单体（三氯联苯至七氯联苯）混标分析 Aroclor1254 和 1260 纯品，获得两种 Aroclor 中各 PCB 单体含量比例。各 PCB 单体含量比例见表 2，不同氯代多氯联苯同系物含量比例见表 3。

表 1 PCB 单体 MRM 参数

No.	PCB 序号	CAS 号	保留时间	定量离子	CE 电压	定性离子	CE 电压
1	PCB28	7012-37-5	13.660	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26
2	PCB52	35693-99-3	14.797	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
3	PCB101	37680-73-2	17.749	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
4	PCB81	70362-50-4	18.682	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
5	PCB77	32598-13-3	19.042	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
6	PCB123	65510-44-3	19.787	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
7	PCB118	31508-00-6	19.921	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
8	PCB114	74472-37-0	20.255	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
9	PCB153	35065-27-1	20.686	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
10	PCB105	32598-14-4	20.782	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
11	PCB138	35065-28-2	21.600	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
12	PCB126	57465-28-8	21.965	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
13	PCB167	52663-72-6	22.633	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
14	PCB156	38380-08-4	23.380	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
15	PCB157	69782-90-7	23.543	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
16	PCB180	35065-29-3	23.959	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28
17	PCB169	32774-16-6	24.707	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
18	PCB189	39635-31-9	25.948	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28

表 2 Aroclor1254 和 1260 中 PCB 单体含量

No.	PCB 单体名称	Aroclor1254	Aroclor1260
1	PCB28 (三氯联苯)	0.54%	0.01%
2	PCB52 (四氯联苯)	14.13%	1.20%
3	PCB101 (五氯联苯)	23.70%	9.54%
4	PCB123 (五氯联苯)	2.26%	1.69%
5	PCB118 (五氯联苯)	18.25%	2.29%
6	PCB105 (五氯联苯)	7.32%	0.86%
7	PCB153 (六氯联苯)	16.31%	32.46%
8	PCB138 (六氯联苯)	17.49%	18.23%
9	PCB180 (七氯联苯)	0%	33.72%

表 3 Aroclor1254 和 1260 中不同氯代多氯联苯同系物含量

No.	同系物组成 (氯代程度)	Aroclor1254	Aroclor1260
1	三氯联苯	0.54%	0.01%
2	四氯联苯	14.13%	1.20%
3	五氯联苯	51.53%	14.38%
4	六氯联苯	33.80%	50.69%
5	七氯联苯	0%	33.72%

选择 PCB28、PCB52、PCB101、PCB123、PCB118、PCB105、PCB153 和 PCB138 作为 Aroclor1254 特征组分，选择 PCB28、PCB52、PCB101、PCB123、PCB118、PCB105、PCB153、PCB138 和 PCB180 为 Aro1260 特征组分，配制浓度分别为 0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的五个浓度级别的外标校准曲线。以各单体定量离子面积之和为横坐标，浓度为纵坐标拟合校准曲线。Aroclor1254 和 Aroclor1260 校准曲线见图 1，典型 PCB 单体 MC 图见图 2。

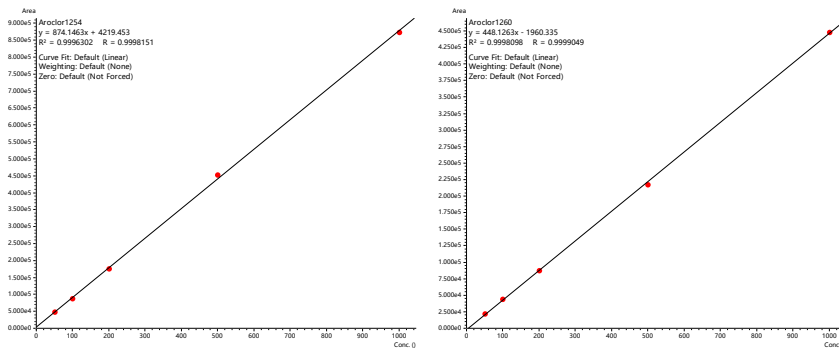


图 1 Aroclor1254 和 Aroclor1260 校准曲线

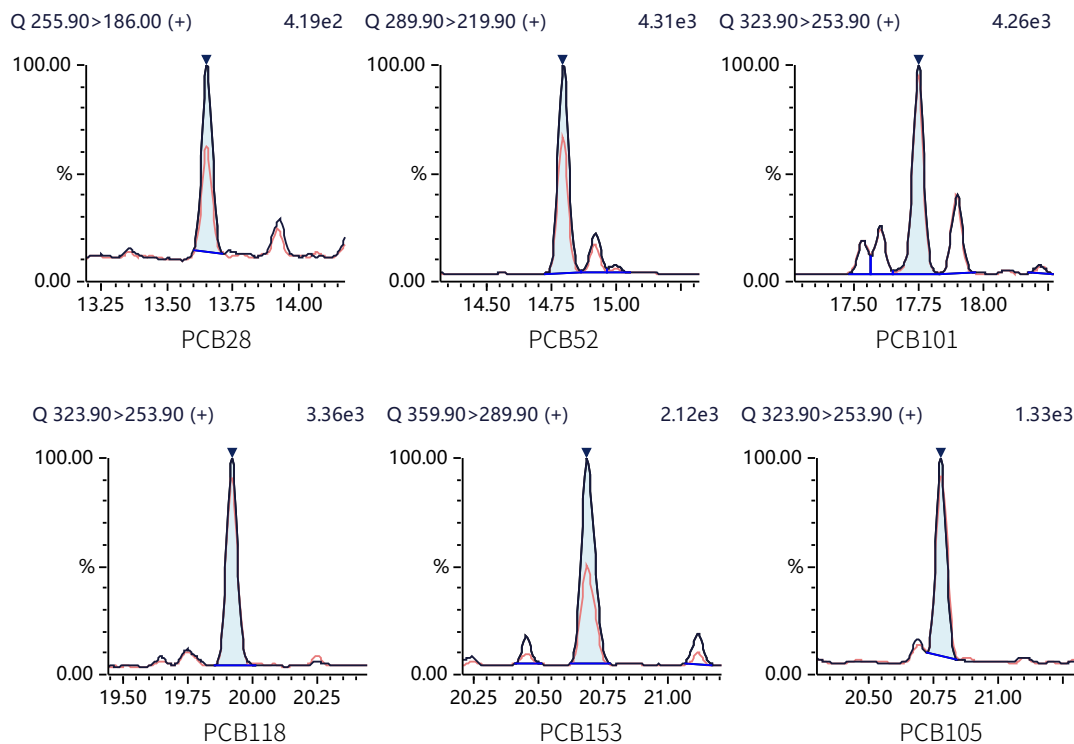


图 2 典型 PCB 单体 MC 图

2.2 GCMSMS 与 GC-ECD 分析 Aroclor 样品

向两份沉积物空白样品中分别添加 Aroclor1254 和 Aroclor1260 标准品，经前处理提取净化后，使用 GCMSMS 和 GC-ECD 分析样品测定其中各 PCB 单体含量，通过各单体含量比判断样品中是否含有 Aroclor1254 和 Aroclor1260，结果见图 3 和图 4。通过色谱图叠加可知，ECD 基质干扰严重，无法判断是否含有 Aroclor1254 及 Aroclor1260，参考 EPA8082 和 HJ890-2017 标准需使用双柱分析辅助定性。

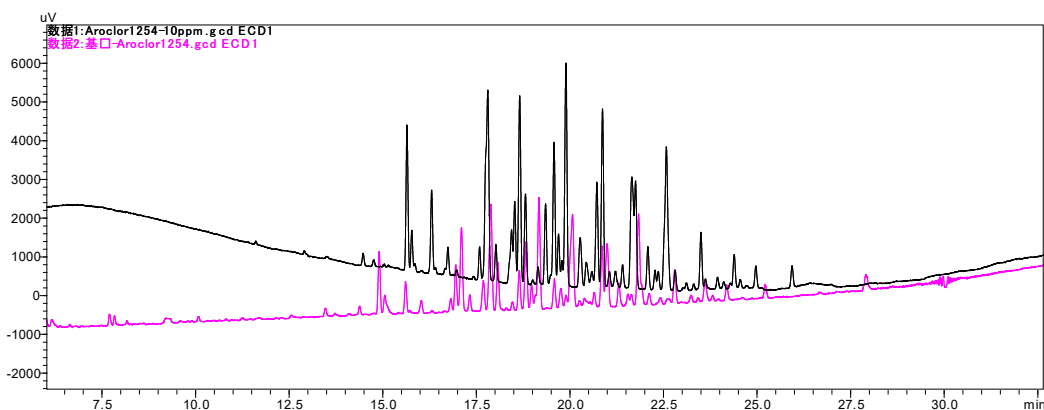


图3 Aroclor1254 标准溶液与添加回收样品叠加谱图 (ECD, 黑色为标准品, 粉色为添加样品)

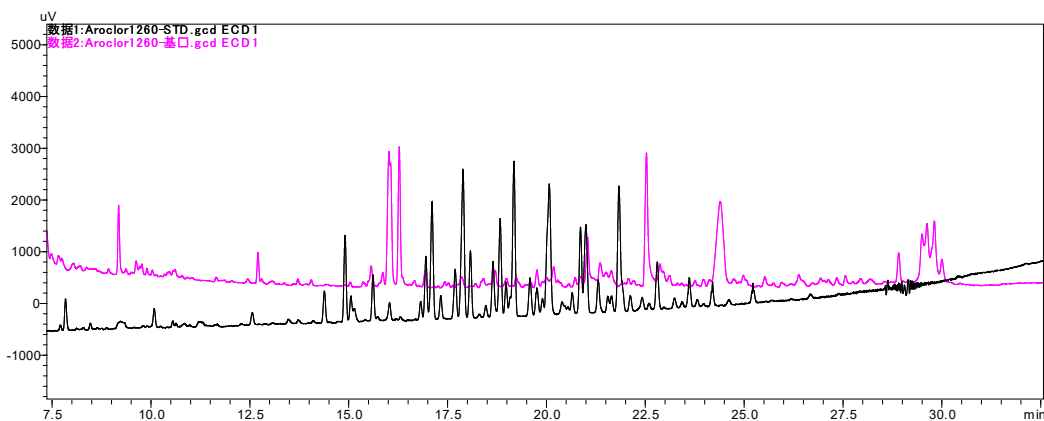


图4 Aroclor1260 标准溶液与添加回收样品叠加谱图 (ECD, 黑色为标准品, 粉色为添加样品)

使用 GCMSMS 分析 Aroclor 标准品和沉积物添加回收样品, TIC 图非常清晰, 几乎不存在干扰, 样品中各 PCB 单体含量见表 4。Aroclor1254 标准溶液与样品叠加 TIC 图见图 6, Aroclor1260 标准溶液与样品叠加 TIC 图见图 8。

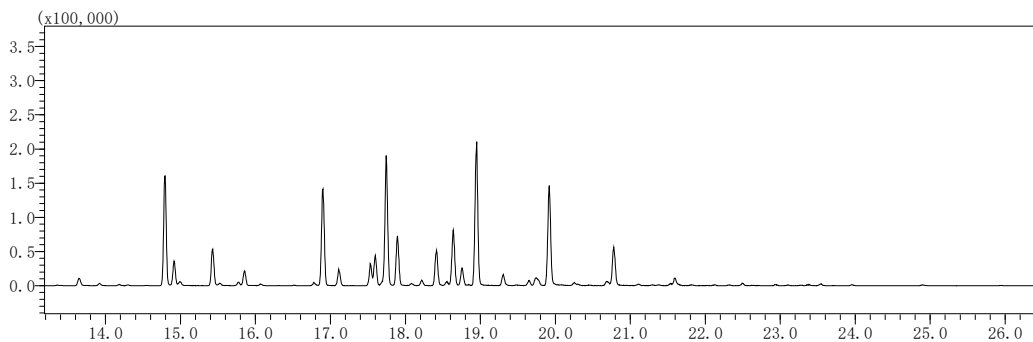


图5 Aroclor1254 标准溶液 (GCMSMS 谱图)

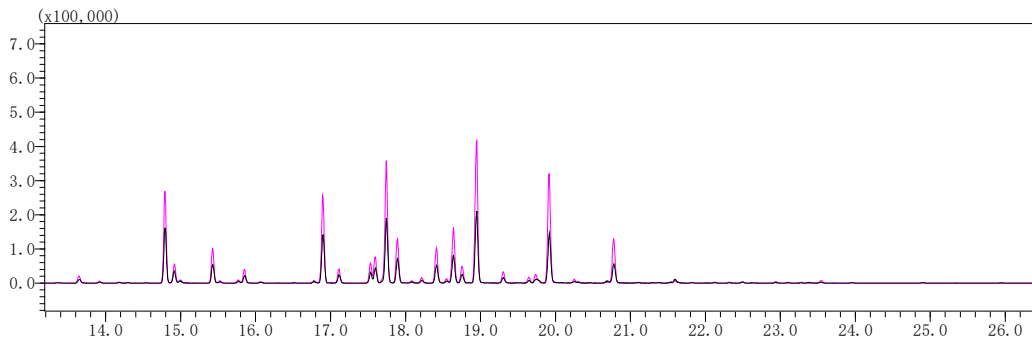


图 6 Aroclor1254 标准溶液与样品叠加谱图 (黑色为标准溶液, 粉色为样品)

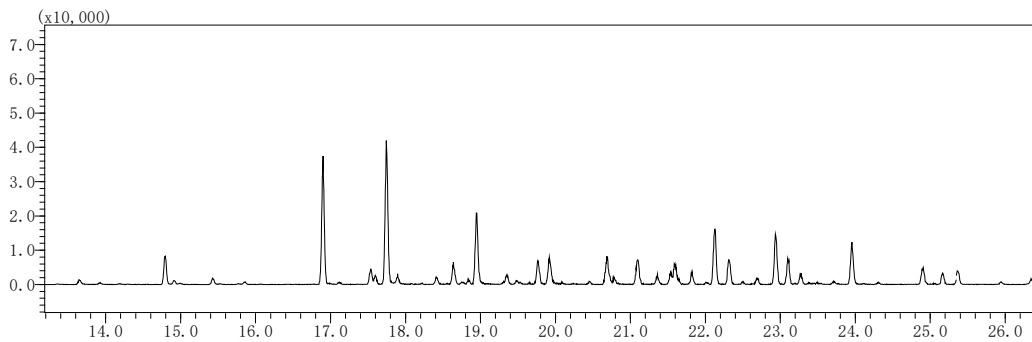


图 7 Aroclor1260 标准溶液 (GCMSMS 谱图)

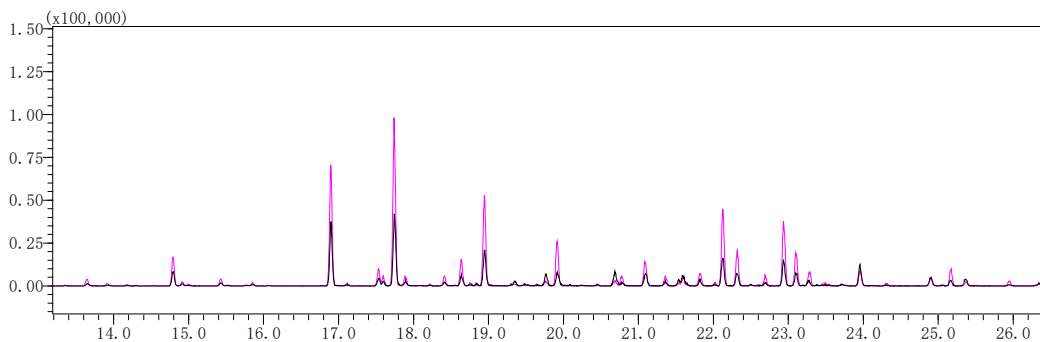


图 8 Aroclor1260 标准溶液与样品叠加谱图 (黑色为标准溶液, 粉色为样品)

表 4 Aroclor1254 和 1260 中 PCB 单体含量

No.	PCB 单体名称	Aroclor1254 标准品	沉积物样品	Aroclor1260 标准品	沉积物样品
1	PCB28 (三氯联苯)	0.54%	0.50%	0.01%	0.10%
2	PCB52 (四氯联苯)	14.13%	11.15%	1.20%	0.98%
3	PCB101 (五氯联苯)	23.70%	21.00%	9.54%	8.39%
4	PCB123 (五氯联苯)	2.26%	1.86%	1.69%	2.42%
5	PCB118 (五氯联苯)	18.25%	19.00%	2.29%	2.28%
6	PCB105 (五氯联苯)	7.32%	8.06%	0.86%	0.00%
7	PCB153 (六氯联苯)	16.31%	17.38%	32.46%	30.91%
8	PCB138 (六氯联苯)	17.49%	19.85%	18.23%	18.19%
9	PCB180 (七氯联苯)	0%	1.20%	33.72%	36.72%

由表 4 得出, Aroclor 标准品中各 PCB 单体含量比例与沉积物样品中各 PCB 单体含量比例基本一致, 可以清楚判断样品中含有 Aroclor1254 和 Aroclor1260, 无需使用双柱定性。

2.3 样品分析结果

取化工厂、染料厂和海底沉积物共 5 份样品, 使用文中所述方法分析样品, 通过各 PCB 单体含量比例判断是否含有 Aroclor1254 和 Aroclor1260, 并计算土壤中含量, 结果见表 5。

表 5 土壤中 Aroclor1254 和 Aroclor1260 含量

No.	样品名称	Aroclor1254 含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Aroclor1260 含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	化工厂样品 1	N.D.	28.54
2	化工厂样品 2	N.D.	N.D
3	染料厂样品 1	N.D.	N.D
4	染料厂样品 2	N.D	N.D
5	沉积物样品	N.D.	N.D

N.D 表示未检出

通过比较样品中各 PCB 单体含量, 五份样品中各 PCB 单体均有检出, 其中化工厂样品 1 中各 PCB 单体含量比与 Aroclor1260 中各 PCB 单体含量比基本一致, 判断样品中含有 Aroclor1260, 含量为 $28.54\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

■ 结论

本文建立了一种使用 GCMSMS 分析沉积物中工业多氯联苯 Aroclor 的方法, 与 GC-ECD 双柱定性方法相比, GCMSMS 方法具有更高的灵敏度和抗干扰能力, 一次进样可以实现同时定性与定量分析样品中 Aroclor1254 和 Aroclor1260。

岛津应用云

