

GC-MS/MS 法检测固体废弃物中 18 种多氯联苯

GCMSMS-164

摘要：本文参考 HJ891-2017《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱 - 质谱法》，使用超声波提取固体废弃物中的 18 种多氯联苯（PCBs），采用硅胶固相萃取柱和弗洛里硅土固相萃取柱两次净化，建立了一套快速、准确检测固体废弃物中 18 种 PCBs 含量的 GCMSMS 检测方法。18 种 PCBs 在 Rxi-5Sil MS 色谱柱上分离度良好，相关系数均在 0.999 以上。1 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 10%，精密度良好。0.4 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度的回收率为 70.50~123.58%，RSD 均在 12% 以内；10.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度的回收率为 79.58~130.70%，RSD 均在 14% 以内。该方法能够简单、快速地检测固体废弃物中 18 种 PCBs 的含量。

关键词：三重四极杆气相色谱质谱联用仪 多氯联苯固体废弃物

多氯联苯（PCBs, Polychlorodiphenyls）又称氯化联苯，是目前国际上关注的 12 类持久性有机污染物之一。PCBs 具有持久性有机污染物的典型特性，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。HJ891-2017《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱 - 质谱法》规定了固体废物中 18 种 PCBs 的检测方法，并于 2015 年 7 月 1 日正式实施。

固体废弃物是指人类在生产、消费、生活和其他活动中产生的固态、半固态废弃物质。主要包括固体颗粒、垃圾、炉渣、污泥、废弃的制品、破损器皿、残次品、动物尸体、变质食品、人畜粪便等。

本文使用超声波提取，固相萃取柱净化，采用外标法定量，建立了一套快速、准确分析固体废弃物中 18 种 PCBs 含量的 GCMSMS 检测方法，该方法抗基质干扰能力强，检出限低，重现性好，回收率高。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

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 $^{\circ}\text{C}$ /min_260 $^{\circ}\text{C}$ _
10 $^{\circ}\text{C}$ /min_300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：40.0 cm/sec

进样方式：不分流进样

高压进样：150 kPa (1 min)

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集模式：MRM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

称取 10 g 样品置于 50 mL 具塞三角瓶中，加入 30 mL 正己烷 / 丙酮 (1/1) 溶液超声波提取 10 min，重复提取 3 次，合并提取液于 45 $^{\circ}\text{C}$ 下旋蒸至约 2 mL 待净化。

使用 5 mL 正己烷淋洗硅胶固相萃取柱 (1 g/6 mL)，上样，使用 10 mL 正己烷洗脱固相萃取柱收集于试管中，氮吹至约 2 mL 待进一步净化。

使用 5 mL 正己烷淋洗弗洛里硅土固相萃取柱 (1 g/6 mL)，上样，使用 10 mL 正己烷 / 二氯甲烷 (7/3) 溶液洗脱固相萃取柱收集于试管中，氮吹至 2 mL 以下，使用正己烷定容至 2 mL 待 GC-MS/MS 分析。

结果与讨论

2.1 多氯联苯标准溶液谱图

18种 PCBs 标准溶液 TIC 图如下图 1 所示，各组分信息显示于表 1，各组分质量色谱图显示于图 2。使用 Rxi-5Sil MS 色谱柱，可以实现 18 种 PCBs 的有效分离。

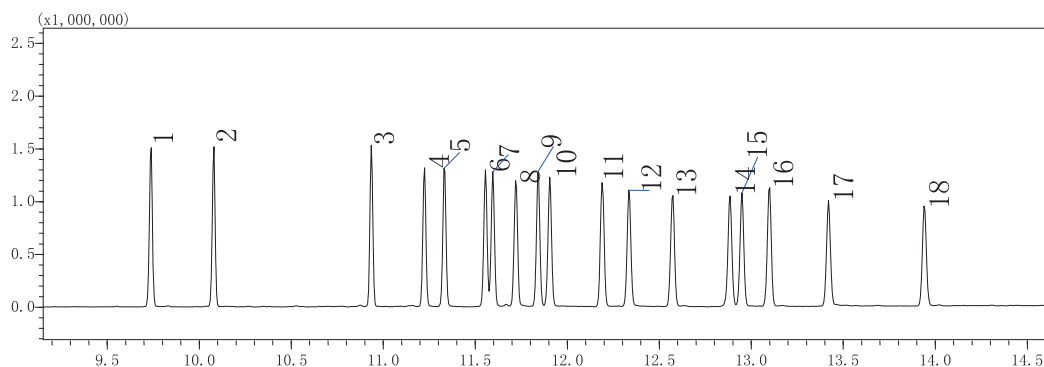
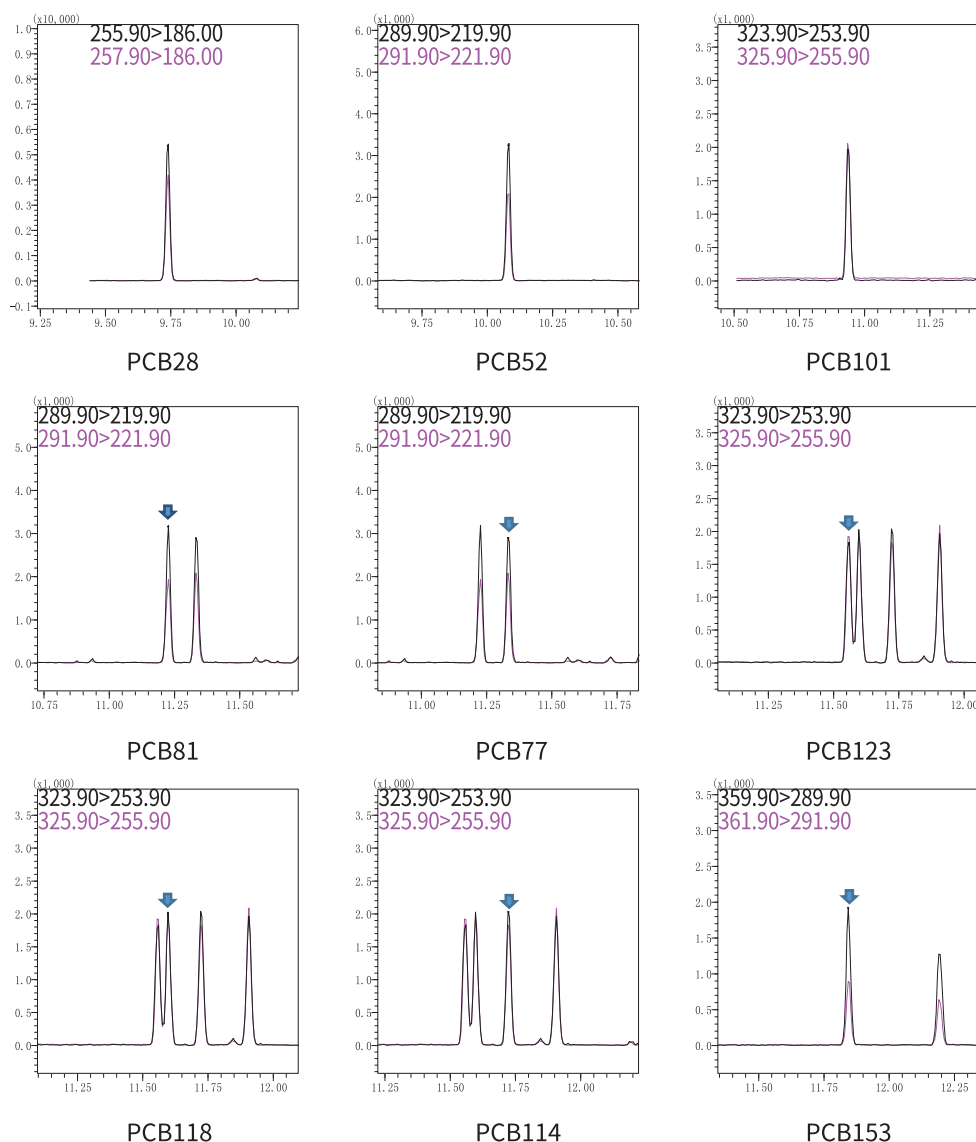


图1 18种多氯联苯TIC图 (1.0 µg/mL)



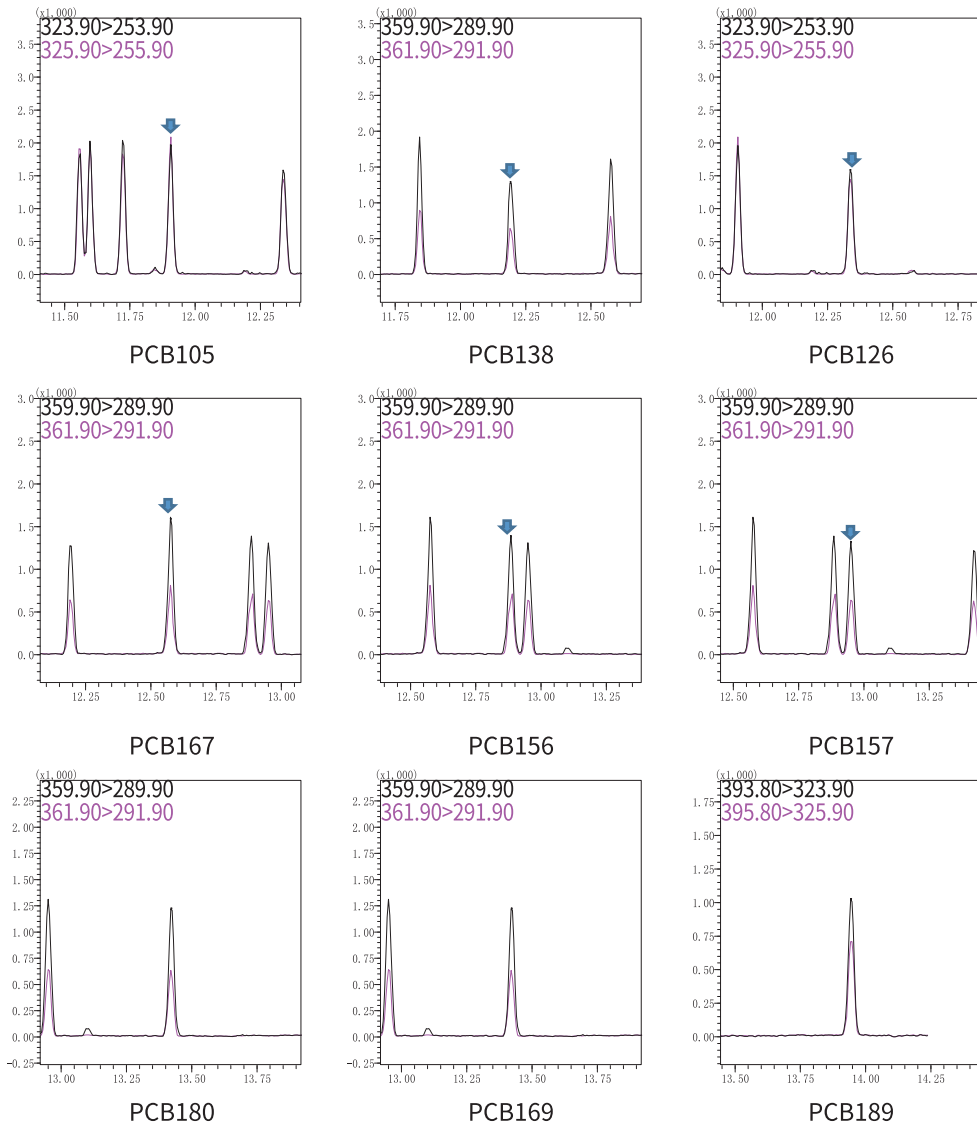


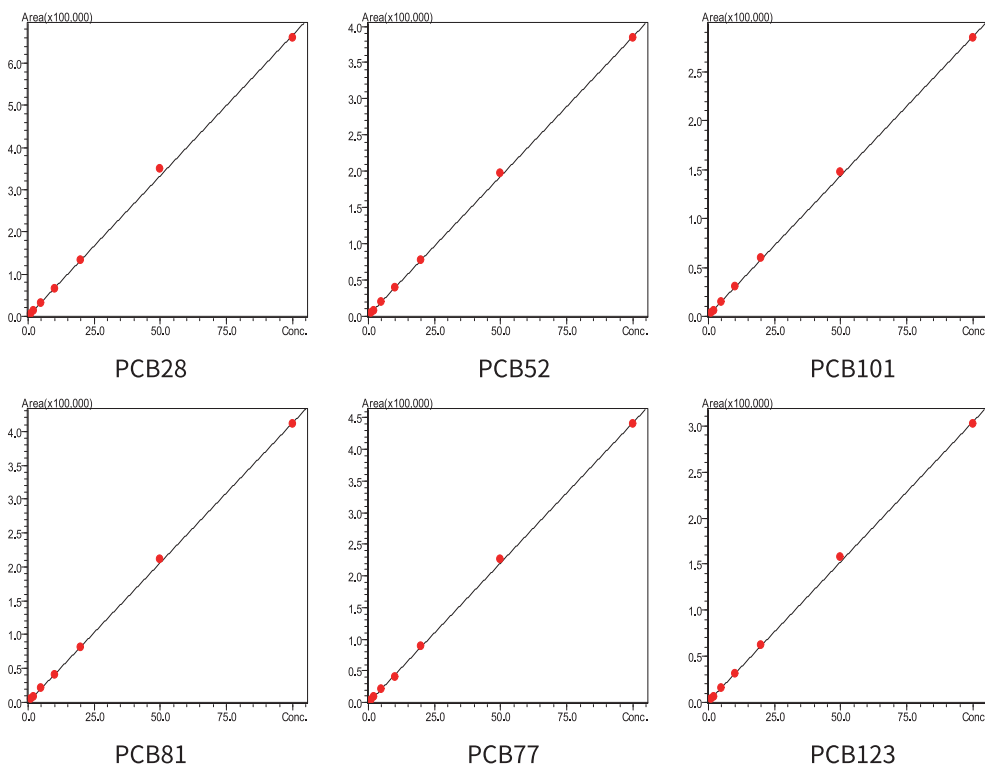
图2 18种多氯联苯质量色谱图 (1 µg/L)

表1 多氯联苯各组分信息

No.	PCB序号	CAS号	保留时间(min)	定量离子	CE电压(V)	定性离子	CE电压(V)
1	PCB28	7012-37-5	9.740	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26
2	PCB52	35693-99-3	10.080	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
3	PCB101	37680-73-2	10.935	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
4	PCB81	70362-50-4	11.225	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
5	PCB77	32598-13-3	11.330	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
6	PCB123	65510-44-3	11.555	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
7	PCB118	31508-00-6	11.595	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
8	PCB114	74472-37-0	11.720	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
9	PCB153	35065-27-1	11.840	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
10	PCB105	32598-14-4	11.905	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
11	PCB138	35065-28-2	12.190	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
12	PCB126	57465-28-8	12.335	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
13	PCB167	52663-72-6	12.575	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
14	PCB156	38380-08-4	12.885	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
15	PCB157	69782-90-7	12.950	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
16	PCB180	35065-29-3	13.100	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28
17	PCB169	32774-16-6	13.420	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
18	PCB189	39635-31-9	13.940	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28

2.2 标准曲线和检出限

分别配制 1、2、5、10、20、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的多氯联苯混合标准溶液，取 1 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，部分多氯联苯化合物标准曲线如图 3 所示，根据 1 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，以 3 倍信噪比计算 18 种多氯联苯方法检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。



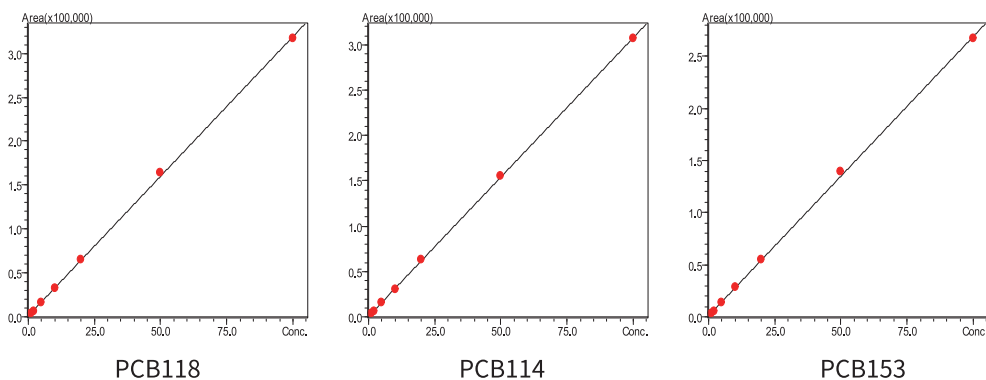


图3 部分多氯联苯标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)	No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)
1	PCB28	0.9995	0.06	10	PCB105	0.9998	0.15
2	PCB52	0.9999	0.02	11	PCB138	0.9999	0.05
3	PCB101	0.9999	0.06	12	PCB126	0.9999	0.12
4	PCB81	0.9999	0.11	13	PCB167	0.9999	0.04
5	PCB77	0.9998	0.12	14	PCB156	0.9999	0.03
6	PCB123	0.9997	0.03	15	PCB157	0.9997	0.17
7	PCB118	0.9998	0.15	16	PCB180	0.9999	0.03
8	PCB114	0.9999	0.15	17	PCB169	0.9999	0.18
9	PCB153	0.9998	0.02	18	PCB189	0.9999	0.04

2.3 重复性实验

取 1 μg/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。各组分峰面积 RSD% 在 1.84-7.95% 之间。

表3 18种多氯联苯重复性结果

No.	组分名称	RSD(%)	No.	组分名称	RSD(%)
1	PCB28	1.84	10	PCB105	4.22
2	PCB52	3.27	11	PCB138	5.25
3	PCB101	5.38	12	PCB126	7.95
4	PCB81	2.13	13	PCB167	4.39
5	PCB77	3.76	14	PCB156	5.21
6	PCB123	5.09	15	PCB157	3.73
7	PCB118	4.69	16	PCB180	3.01
8	PCB114	5.73	17	PCB169	5.45
9	PCB153	5.13	18	PCB189	2.30

表4 各组分添加回收率结果

No.	组分名称	添加水平 (0.4 µg/L)		添加水平 (10.0 µg/L)	
		平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	PCB28	70.50	11.44	79.58	9.40
2	PCB52	76.08	8.54	83.52	9.66
3	PCB101	91.75	6.39	97.01	11.43
4	PCB81	96.08	5.56	105.14	11.30
5	PCB77	95.00	6.57	100.65	11.65
6	PCB123	99.00	8.38	103.26	11.68
7	PCB118	90.92	7.52	98.78	13.31
8	PCB114	96.08	6.11	102.32	11.96
9	PCB153	99.25	7.47	102.69	12.37
10	PCB105	97.25	3.65	99.92	11.97
11	PCB138	100.25	6.76	106.48	12.65
12	PCB126	101.92	8.20	107.82	12.02
13	PCB167	106.67	7.46	112.52	12.13
14	PCB156	118.83	7.33	119.17	12.59
15	PCB157	109.75	6.36	112.51	12.27
16	PCB180	112.75	5.79	114.67	12.25
17	PCB169	118.08	4.69	122.72	11.82
18	PCB189	123.58	6.43	130.70	11.85

2.5 样品检测结果

采用上文所述的前处理方法，分析了 5 份锅炉炉渣样品，5 份样品中均未检出 PCBs。

结论

本方法采用外标法结合岛津 GCMS-TQ8050NX 气相色谱三重四极杆质谱仪检测固体废弃物中 18 种 PCBs 含量，使用 Rxi-5SiIMS 色谱柱可使得 18 种 PCBs 组分得到良好分离，在 1~100 µg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。1 µg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 10%，精密度良好。0.4 µg/kg 加标浓度的回收率为 70.50~123.58%，RSD 均在 12% 以内；10.0 µg/kg 加标浓度的回收率为 79.58~130.70%，RSD 均在 14% 以内。该方法简单方便，能够有效的分析固废样品中 18 种 PCBs 的含量。