

GCMS-TQ8050 分析土壤中的类二噁英 - 多氯联苯

GCMSMS-162

摘要：本文介绍了一种气相色谱 - 三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定土壤中 12 种类二噁英 - 多氯联苯 (DL-PCBs) 的分析方法。使用岛津 GCMS-TQ8050 MRM 模式结合 PCBs 数据库，建立分析方法并进行检测，采用 ^{13}C 标记同位素内标法定量。12 种 DL-PCBs 分离良好，在标样浓度范围内 (0.5-200 ng/mL) 具有良好的线性 ($r^2 > 0.999$, RFRSD% < 16.3%)。分析了 3 个土壤样品，DL-PCBs 主要以 CB-118, CB-77 和 CB-105 为主，各 ^{13}C 标记同位素净化内标的回收率范围在 83-107% 之间。该分析方法对于 DL-PCBs 具有非常高的灵敏度，良好的线性和回收率。可用于土壤等复杂环境介质中痕量 DL-PCBs 的检测分析。

关键词：GC-MS/MS 类二噁英 - 多氯联苯 土壤 同位素稀释

多氯联苯 (PCBs) 因为具有良好的热稳定性、绝缘性，曾被广泛的用作热载体、变压器、绝缘材料等用途。由于氯取代数目和位置的不同，PCBs 共有 209 种同系物 (congener)。因其具有持久性、生物富集性、长距离迁移性和生物毒性等特性，早在 2004 年就被列入《斯德哥尔摩公约》的受控名单。在 209 种 PCBs 同系物中，有 12 种因为具有和二噁英相似的共平面的结构，被列为类二噁英 PCBs (DL-PCBs)，广受关注。如欧盟最新颁布的食品安全法规 (EU 2017/644) 规定需要同时检测 17 种二噁英 (PCDD/Fs) 和 12 种 DL-PCBs。和一般文献报道的 7 种指示性 PCBs 相比，DL-PCBs 因为在基质中浓度更低，所以分析难度更高。另一方面，相较于食品样品，环境样品 (如土壤) 中 DL-

PCBs 浓度更高，值得关注。

目前文献和标准中 PCBs 的分析方法主要有 GC-ECD, GCMS (EI, SIM 模式), GCMS (ECNI) 和 HRGC-HRMS。GC-ECD 存在共流出现象，易导致检测结果假阳性；GCMS (EI) 对于环境中痕量物质分析灵敏度较低；GCMS (ECNI) 对于氯原子数低于 5 个的同系物灵敏度很低，而 HRGC-HRMS 分析成本高。随着气相色谱 - 三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 的日益推广和技术改进，可以作为分析痕量化合物的利器。本研究利用岛津 GCMS-TQ8050 结合 Smart Database 数据库，采用 MRM 模式建立了土壤样品中的 12 种 DL-PCBs 的同位素稀释法分析方法。

实验部分

1.1 试剂

DL-PCBs 标准品及 ^{13}C 标记同位素内标购自加拿大 Wellington Laboratories (68CCVS)。

1.2 样品前处理

样品前处理方法参考 EPA1668C 方法。取大约 10 g 土壤样品，样品萃取前加入净化内标 (含 12 种同位素 DL-PCB 内标)，采用加速溶剂萃取 (ASE) 法提取后经过复合硅胶柱净化样品，仪器上机分析前加入进样内标 (含 CB-52L, CB-101L, CB-138L)。

1.3 仪器条件

参考岛津二噁英方法包中 PCBs 分析方法，具体条件如下：

色谱柱: SH-Rxi-5Sil MS (60 m × 0.25 mm I.D.
 × 0.25 μm)

进样口模式: 不分流进样

进样体积: 1 μL

进样口温度: 250°C

进样时间: 1 min

柱温程序: 120°C (1 min)_(20°C/min)_)

180°C_(5°C/min)_)200°C_

(2°C/min)_)240°Cv(2°C/min)_)

290°C (5 min)

控制模式: 恒线速度控制

流量: 2.15 mL/min

离子化方式 EI

离子源温度: 230°C

接口温度: 300°C

采集模式: MRM 模式

CID 气: 氦气

CID 气压力: 200 kPa

检测器电压: 1.8kV

结果与讨论

2.1 DL-PCBs 总离子流图和化合物信息

PCBs 的同系物色谱图如图 1 所示, 化合物详细信息如表 1 所示, 各组分的 MRM 图见图 2:

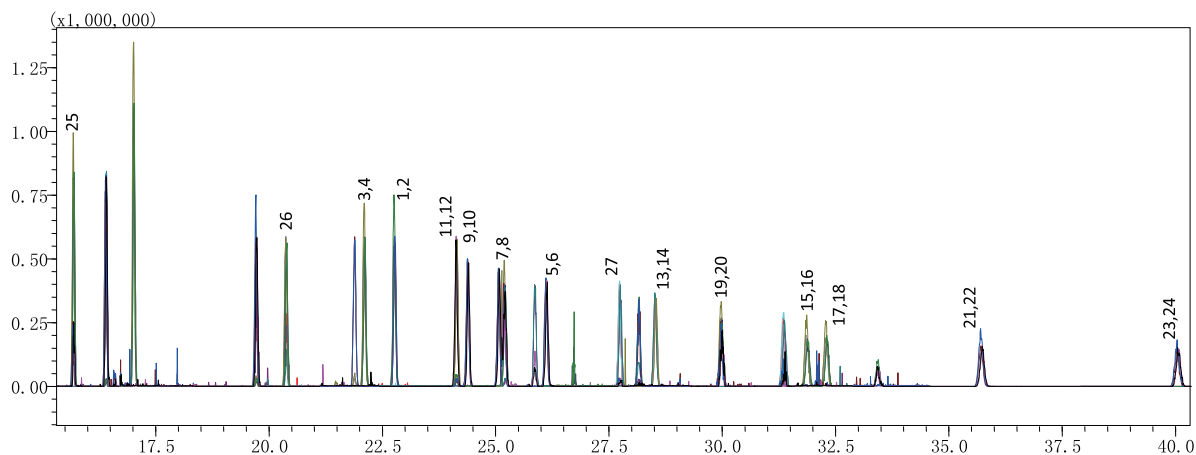
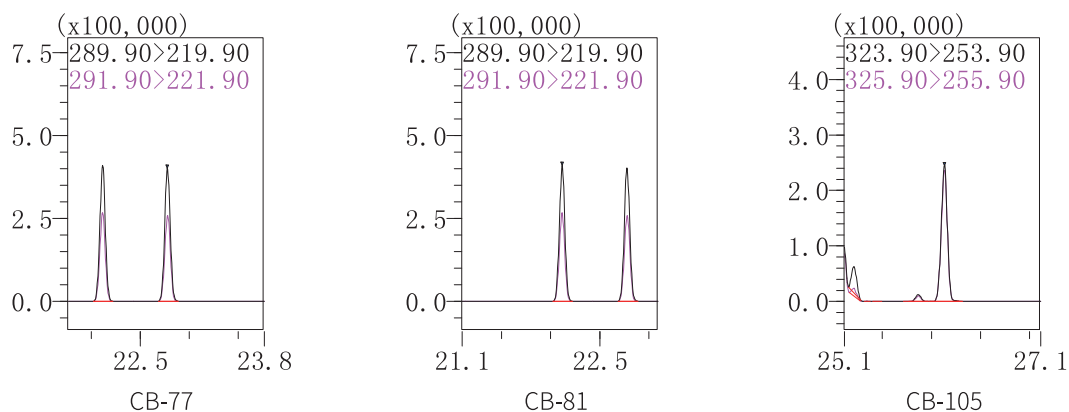


图1 PCB 谱图 (CS3浓度点, 25 ng/mL) , 峰号对应目标物参见表1.

表1 DL-PCBs同系物和¹³C标记同位素内标的保留时间及MRM条件设置 (按IUPAC命名法排序)

峰号	分析物	保留时间 (min)	前体离子>产物离子	CE(V)	前体离子>产物离子	CE(V)
1	CB-77	22.77	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
2	CB-77L	22.77	301.90>231.90	26	303.90>233.90	26
3	CB-81	22.10	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
4	CB-81L	22.10	301.90>231.90	26	303.90>233.90	26
5	CB-105	26.11	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
6	CB-105L	26.11	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
7	CB-114	25.09	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
8	CB-114L	25.09	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
9	CB-118	24.39	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
10	CB-118L	24.39	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
11	CB-123	24.13	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
12	CB-123L	24.13	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
13	CB-126	28.59	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
14	CB-126L	28.59	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
15	CB-156	31.87	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
16	CB-156L	31.87	371.80>301.90	28	373.80>303.90	28
17	CB-157	32.34	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
18	CB-157L	32.34	371.80>301.90	28	373.80>303.90	28
19	CB-167	29.98	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
20	CB-167L	29.98	371.80>301.90	28	373.80>303.90	28
21	CB-169	35.72	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28
22	CB-169L	35.72	371.80>301.90	28	373.80>303.90	28
23	CB-189	40.05	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28
24	CB-189L	40.05	405.80>335.90	28	407.80>337.90	28
25	CB-52L	15.68	301.90>231.90	26	303.90>233.90	26
26	CB-101L	20.37	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
27	CB-138L	27.74	371.80>301.90	26	373.80>303.90	26

注: CB-52L、CB-101L、CB-138L是进样内标, 其余为12种DL-PCB的native和对应¹³C-labeled同位素内标



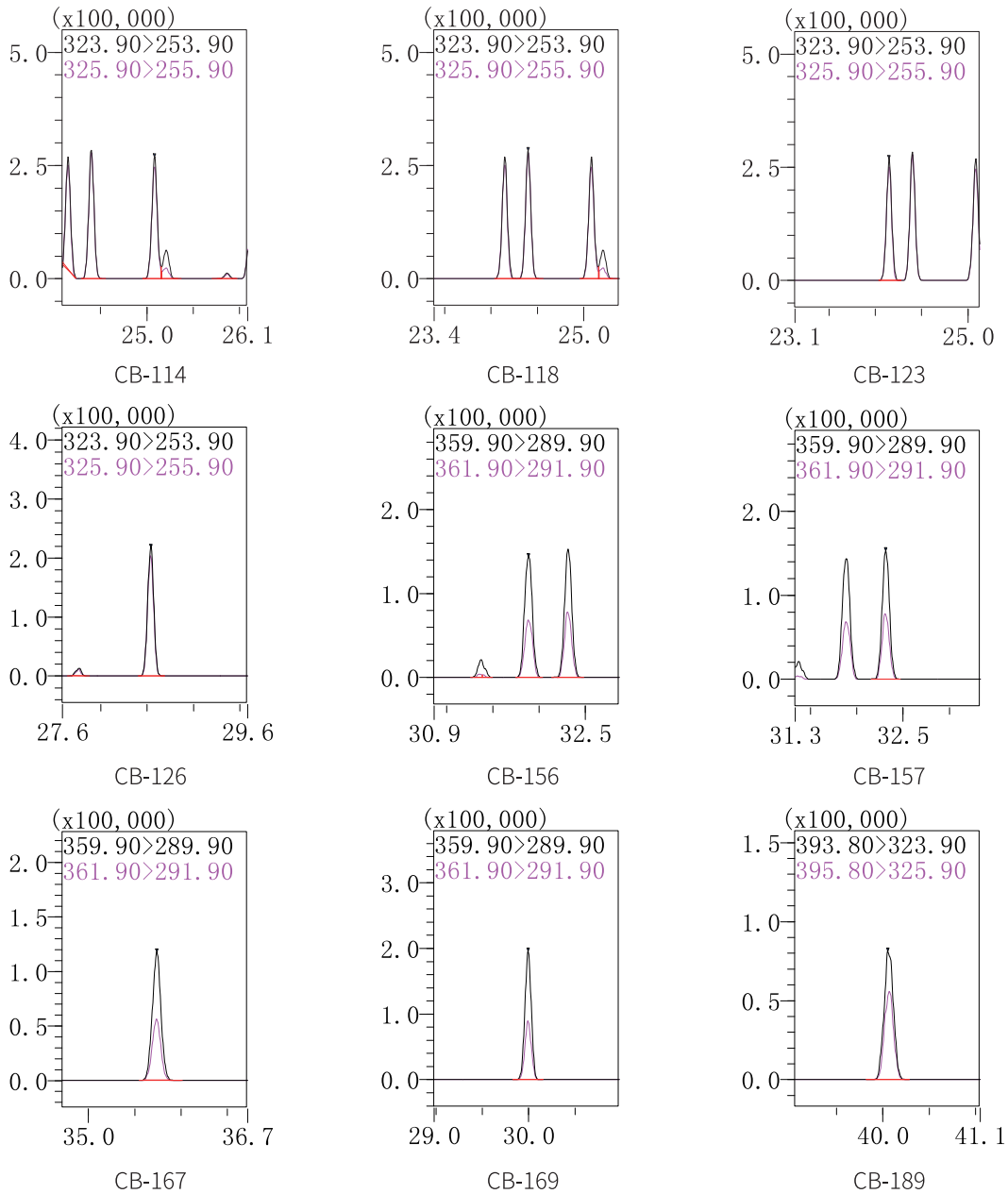


图2 CS3浓度点(25 ng/mL)12种DL-PCBs MRM谱图

2.2 线性、平均响应因子 (RRF) 和检出限

使用 Wellington Laboratories (68 CCVS) 制作标准曲线 (浓度范围 0.5-200 ng/mL)，进样量 1 μ L。12 种 DL-PCBs 在标线范围内线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 、平均 RRF 在 0.91-1.12 范围内，RRF 的相对标准偏差在 16.3% 以内。以最低浓度点 CS1 (1 ng/mL) 和三倍信噪比方法估算样品的检出限，具体结果列于表 2。

表2 DL-PCBs校准曲线的相关系数、同系物的平均响应因子和检出限 (ng/mL)

化合物	R ²	平均RRF	RRF %RSD	检出限
CB-77	0.9999	1.10	3.4	0.001
CB-81	0.9996	1.12	8.5	0.004
CB-105	0.9995	1.03	9.9	0.003
CB-114	0.9992	1.10	9.9	0.002
CB-118	0.9996	0.99	14.8	0.002
CB-123	0.9999	0.94	16.3	0.002
CB-126	0.9996	1.08	13.6	0.003
CB-156	0.9993	1.06	9.8	0.005
CB-157	0.9996	1.05	10.3	0.005
CB-167	0.9995	0.91	13.5	0.02
CB-169	0.9996	1.04	7.1	0.02
CB-189	0.9999	0.93	13.3	0.07

2.3 实际土壤样品分析和样品回收率考察

分析了3个土壤样品，样品中的DL-PCBs同系物分布结果如下图3所示。土壤样品1和样品2组分分布非常相似，CB-118是主要成分，占到总DL-PCBs质量浓度的50%以上，CB-105、CB-77和CB-167贡献也较多。CB-118同时也是7种指示型PCBs之一。土壤样品3以CB-77为主，占到总DL-PCBs质量浓度的50%以上，其次是CB-118和CB-105。12种DL-PCBs中毒性当量因子（TEF）最高的CB-126在3个样品中均低于检出限。

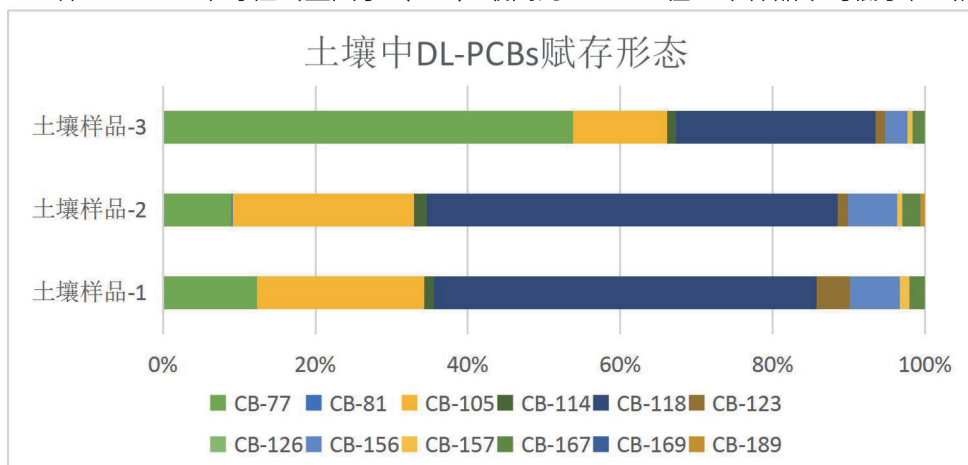


图3 土壤样品中的DL-PCBs同系物组分分布图

环境样品分析的回收率通常是由净化内标和进样内标计算所得。净化内标在样品前处理时加入，为了保证理化性质与待测物相似，最理想的是用同位素内标，本实验用的¹³C-标记同位素内标作为净化内标（加标量：5.0 ng），进样内标在仪器分析前加入，以考察整个前处理过程中净化内标的损失情况（加标量 3.3 ng）。本实验土壤样品中的DL-PCBs平均回收率在83-107%之间，具体结果如下表3所示：

表3 土壤样品的DL-PCBs回收率

	土壤样品1	土壤样品2	土壤样品3	回收率平均 (%)
CB-77L	99.7	107.2	102.3	103
CB-81L	84.7	86.0	86.7	86
CB-105L	90.7	91.0	91.6	91
CB-114L	95.1	95.0	96.2	95
CB-118L	88.5	88.4	89.5	89
CB-123L	95.3	99.3	94.8	98
CB-126L	86.0	84.6	86.3	86
CB-156L	85.5	92.6	90.0	89
CB-157L	84.7	88.5	85.6	86
CB-167L	80.7	87.2	81.3	83
CB-169L	94.1	101.6	96.4	97
CB-189L	104.8	109.4	107.9	107

注：根据氯取代数目和保留时间的差异，对 12 种 DL-PCBs 净化内标进行了分组，其中 CB-77 L、81 L 的回收率由 CB-52 L 计算，CB-105 L、114 L、118 L、123 L 和 126 L 的回收率由 CB-101 L 计算，CB-156 L、157 L、167 L、169 L 和 189 L 的回收率由 CB-138 L 计算。

■ 结论

使用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 建立了土壤中 12 种 DL-PCBs 的分析方法：在 0.5~200 ng/mL 标准曲线范围内，回归系数大于 0.999，平均相对响应因子 (RRF) 0.91~1.12，RRF 的相对标准偏差 (RSD) 均在 16.3% 以下。实际分析了 3 个土壤样品，发现主要以 CB-118，CB-77 和 CB-105 为主，各净化内标的方法回收率范围 83-107% 之间。该前处理和仪器分析方法具有非常高的灵敏度，良好的线性和回收率。可用于土壤中 DL-PCBs 的检测分析。