

GCMS 法测定地下水中多氯联苯含量

GCMS-257

摘要：本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定地下水中的九种多氯联苯含量的分析方法。结果表明：在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各 PCBs 组分线性相关系数 r 均在 0.9993 以上，线性关系良好。1 $\mu\text{g/L}$ 的 PCBs 标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 5% 以下，精密度良好。实际样品在 0.025 $\mu\text{g/L}$ 的加标水平下，PCBs 各组分的平均加标回收率在 89.60~115.67% 之间。本方法操作简单，方便，可以为地下水中 PCBs 的测定提供参考。

关键词：气相色谱-质谱联用仪 地下水 多氯联苯

多氯联苯 (Polychlorobiphenyls) 是一类人工合成的氯代联苯化合物的总称，其同分异构体和同系物多达 209 种，通常简称 PCBs。自从 PCBs 发明并实现工业生产后，被广泛用于各种生产领域，如变压器，导热系统热载体，润滑油，涂料，树脂，橡胶、油漆的添加剂等。

PCBs 作为典型的持久性有机污染物 (POPs) 具有难降解性、生物毒性、生物蓄积性、远距离迁移性的特征，

主要通过大气沉降和随工业、城市废水向河、湖、沿岸水体的排放等方式进入水体。GB/T 14848-2017 规定了不同质量要求的地下水中 9 种多氯联苯总量的限值，并将于 2018 年 5 月 1 日正式实施，所以建立一种快速便捷的检测地下水中 9 种多氯联苯方法非常有必要。

此方法简单、高效、灵敏度高，能满足 GB/T14848-2017 中各类地下水中 9 种低浓度 PCBs 的检测。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪：GCMS-QP2020

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5Sil MS, (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

进样口温度：270 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}$ /min_180 $^{\circ}\text{C}$
_5 $^{\circ}\text{C}$ /min_280 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

载气控制方式：恒线速度 (41.1 cm/sec)

进样方式：不分流进样 (1 min)

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

取 200 mL 水样，置于 250 mL 分液漏斗中，加入 10 mL 正己烷，轻轻震荡并松开盖垫放气，置于振荡器上剧烈震荡 5 min，静置 5 min 分层。重复萃取两次，合并萃取试剂，旋蒸后用 1 mL 正己烷定容，装入自动进样瓶，待测。

结果与讨论

2.1 标准品图谱

取 PCBs 混标溶液 (200 $\mu\text{g/L}$) 上机分析，Scan 图谱见图 1，相关化合物信息以及 SIM 采集参数见表 1，SIM 谱图如图 2 所示。

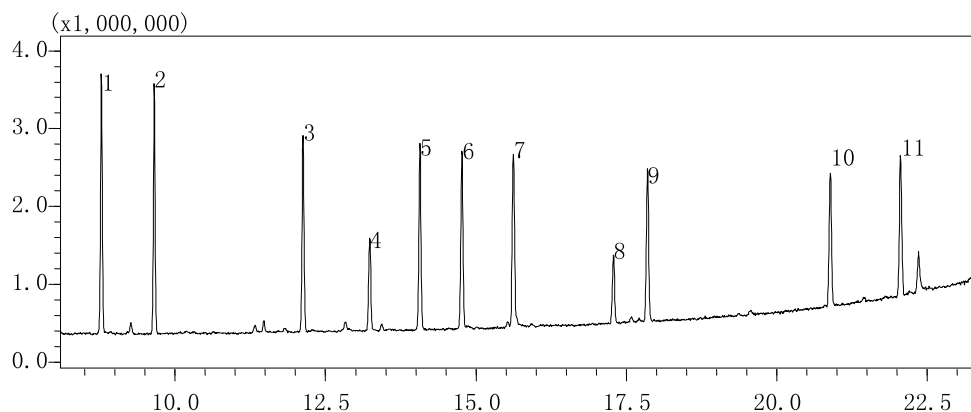
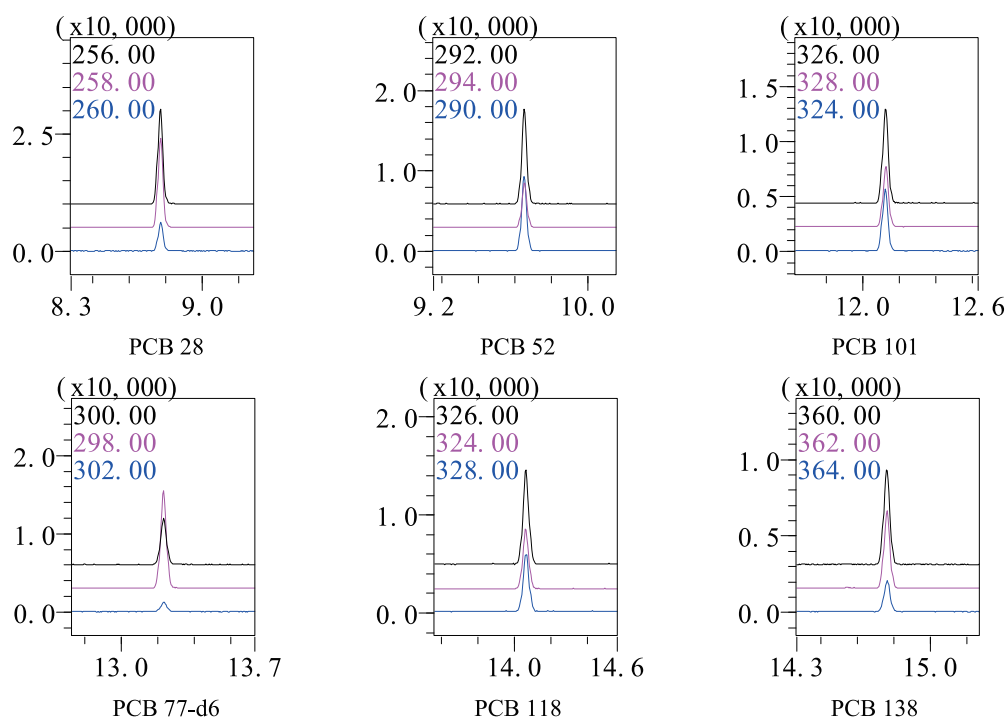


图1 PCBs标准品和内标Scan谱图

表1 九种PCBs化合物和两种PCB内标SIM采集参数

No	名称	保留时间	CAS 号	定量离子	定性离子
1	PCB 28	8.780	7012-37-5	256.00	258.00,260.00
2	PCB 52	9.655	35693-99-3	292.00	294.00,290.00
3	PCB 101	12.130	37680-73-2	326.00	328.00,324.00
4	PCB 77-d6	13.230	/	300.00	298.00,302.00
5	PCB 118	14.065	31508-00-6	326.00	324.00,328.00
6	PCB 138	14.770	35065-28-2	360.00	362.00,364.00
7	PCB 153	15.620	35065-27-1	360.00	362.00,364.00
8	PCB 156-d3	17.285	/	365.00	363.00,361.00
9	PCB 180	17.845	35065-29-3	394.00	396.00,398.00
10	PCB 194	20.890	35694-08-7	430.00	428.00,432.00
11	PCB 206	22.060	40186-72-9	464.00	462.00,466.00



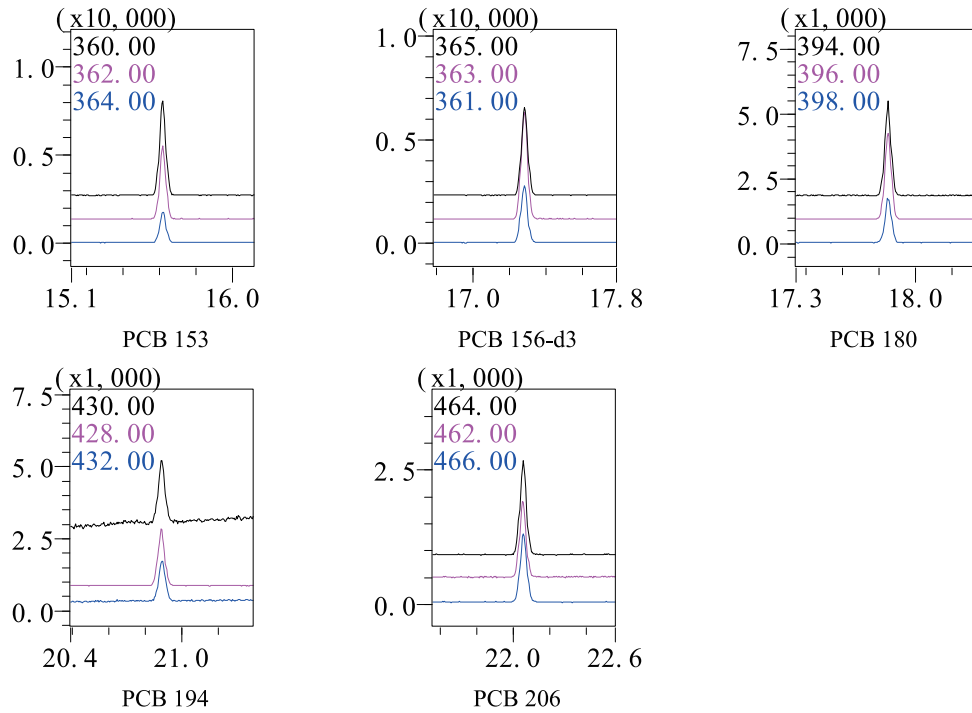
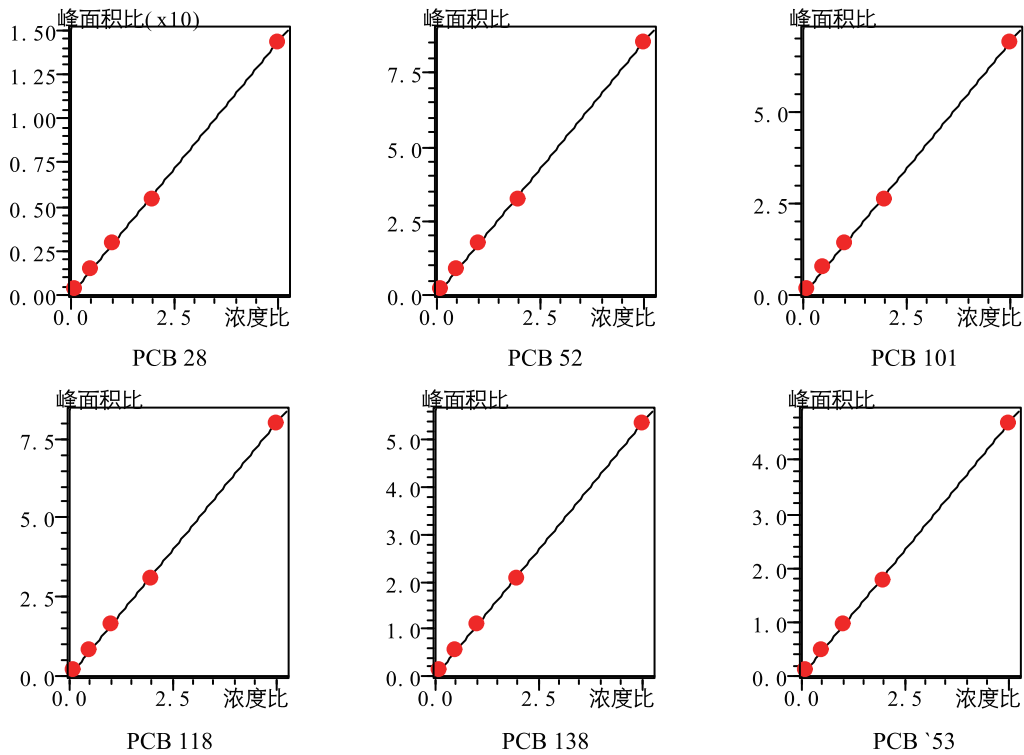


图2 九种PCBs标准品 (10 μg/L) 和两种内标 (10 μg/L) SIM谱图

2.2 标准曲线与检出限

配置9种PCBs浓度分别为1、5、10、20和50 μg/L，内标浓度为10 μg/L。以目标组分与内标的浓度比为横坐标，目标组分与内标的峰面积比为纵坐标，绘制标准曲线，见图3。线性相关系数和检出限见表2。



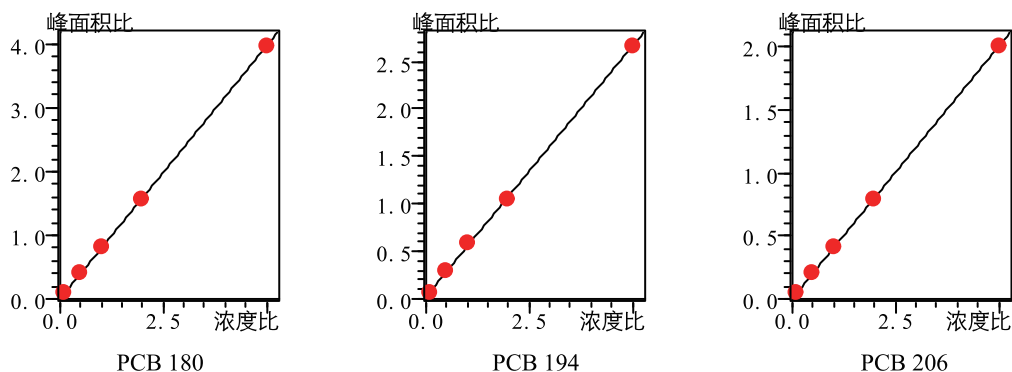


图3 九种PCBs化合物标准曲线

表2 九种PCBs线性相关系数和检出限

No.	化合物名称	曲线方程	相关系数 r	检出限 (μg/L)
1	PCB 28	$Y = 2.847131X + 8.433405e-003$	0.9996	0.0283
2	PCB 52	$Y = 1.701665X - 2.172826e-003$	0.9996	0.0332
3	PCB 101	$Y = 1.371888X + 3.112751e-003$	0.9996	0.0883
4	PCB 118	$Y = 1.371888X + 3.112751e-003$	0.9997	0.137
5	PCB 138	$Y = 1.371888X + 3.112751e-003$	0.9993	0.0827
6	PCB 153	$Y = 0.9325272X - 1.953447e-003$	0.9993	0.107
7	PCB 180	$Y = 0.7919981X + 6.500803e-003$	0.9998	0.132
8	PCB 194	$Y = 0.7919981X + 6.500803e-003$	0.9998	0.263
9	PCB 206	$Y = 0.7919981X + 6.500803e-003$	0.9997	0.207

2.3 重复性结果

对 1 μg/L 的标准样品, 重复进样 6 次, 各组分与内标的峰面积比及 RSD% 见表 3。

表3 重复性实验结果(n=6)

No.	化合物名称	峰面积比						峰面积比 RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	PCB 28	0.2906	0.2915	0.2956	0.3064	0.3065	0.2963	2.37
2	PCB 52	0.1710	0.1735	0.1839	0.1876	0.1849	0.1812	3.70
3	PCB 101	0.1464	0.1473	0.1403	0.1473	0.1497	0.1514	2.52
4	PCB 118	0.1607	0.1686	0.1659	0.1712	0.1701	0.1708	2.65
5	PCB 138	0.1041	0.1091	0.1122	0.1151	0.1121	0.1081	3.51
6	PCB 153	0.0980	0.0911	0.0972	0.0937	0.0957	0.0926	2.83
7	PCB 180	0.0853	0.0865	0.0867	0.0816	0.0801	0.0878	3.85
8	PCB 194	0.0657	0.0617	0.0621	0.0626	0.0673	0.0584	4.97
9	PCB 206	0.0428	0.0430	0.0446	0.0413	0.0423	0.0424	2.55

2.4 样品测试结果及回收率

量取地下水 200 mL，按 1.3 处理方法进行样品前处理和上机测定，并另量取同样体积的地下水，添加混标，加标浓度为 0.025 $\mu\text{g/L}$ ，平行处理 3 份，样品测定结果以及加标回收率结果见表 5。

表4 样品测试结果及加标 (0.025 $\mu\text{g/L}$) 回收率

No.	化合物名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 0.025 $\mu\text{g/L}$			平均回收率 (%)
			回收率 1 (%)	回收率 2 (%)	回收率 3 (%)	
1	PCB 28	N.D	91.77	91.65	92.87	92.09
2	PCB 52	N.D	90.09	88.78	89.92	89.60
3	PCB 101	N.D	99.13	99.54	97.95	98.87
4	PCB 118	N.D	112.82	105.65	112.68	110.38
5	PCB 138	N.D	115.92	102.16	114.36	110.81
6	PCB 153	N.D	118.22	106.33	121.63	115.39
7	PCB 180	N.D	108.50	99.22	103.41	103.71
8	PCB 194	N.D	113.71	101.94	105.27	106.97
9	PCB 206	N.D	119.72	111.50	115.77	115.66
10	PCB 总量	N.D	107.76	100.75	105.99	104.83

注：N.D为未检出

结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2020) 分析地下水中的多氯联苯，在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内，相关系数 r 均在 0.9993 以上，连续进样 6 次各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 5% 在以下，在 0.025 $\mu\text{g/L}$ 的加标水平下，各组分的加标回收率分别在 89.60~115.67%，此方法操作简单，方便，可以为地下水中 PCBs 测定提供一定参考。