

GC-MS/MS 法测定生活饮用水中多氯联苯含量

GCMSMS-110

摘要：本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 建立了测定生活饮用水中 18 种多氯联苯的方法。在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999，各多氯联苯组分回收率在 96.39% ~ 108.84% 之间。该方法可用于生活饮用水中多氯联苯的快速检测。

关键词：GC-MS/MS 多氯联苯 生活饮用水

多氯联苯 (polychlorinated biphenyl - PCB) 是人工合成的有机物，在工业上用作热载体、绝缘油和润滑油等。美国于 1929 年最先开始生产，60 年代中期，全世界多氯联苯的产量达到高峰，年产约为 10 万吨。据估计，全世界已生产的和应用中的 PCB 远超过 100 万吨，其中已有 1/4 至 1/3 进入人类环境，造成危害。

多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂，并且极难分解，因而能够在生物体脂肪中大量富集。1968 年日本曾发生因 PCB 污染米糠油而造成的有名的公害病：“油症”。1973 年以后各国陆续开始减少或停止生产，

但已进入环境的 PCB 仍然可能污染水源和食物，对人们的健康造成危害。因此，开发一种快速简单检测 PCB 的方法，是很有必要的。

本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 18 种 PCB 的方法。本法简单快速，灵敏度高，在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999，各多氯联苯组分回收率在 96.39% ~108.84% 之间。该方法可用于生活饮用水中多氯联苯的快速检测。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

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

柱温程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

载气线速度：47.2cm/sec

进样方式：不分流进样

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.4 kv

表1 各组分保留时间及MRM参数

| No. | 化合物名称 | 保留时间 (min) | 定量离子对 | CE | 定性离子对 1 | CE | 定性离子对 2 | CE |
|-----|--------|---------------|---------------|----|---------------|----|---------------|----|
| 1 | PCB28 | 6.935 | 186.00>151.10 | 21 | 186.00>77.10 | 36 | 186.00>125.10 | 33 |
| 2 | PCB52 | 7.278 | 220.00>150.10 | 33 | 220.00>185.10 | 21 | 220.00>123.00 | 42 |
| 3 | PCB101 | 8.139 | 254.00>184.00 | 33 | 254.00>218.90 | 18 | 254.00>149.00 | 45 |
| 4 | PCB81 | 8.421 | 220.00>150.10 | 33 | 220.00>185.00 | 18 | 220.00>123.10 | 36 |
| 5 | PCB77 | 8.520 | 220.00>150.10 | 33 | 220.00>185.10 | 18 | 220.00>123.20 | 42 |
| 6 | PCB123 | 8.715 | 254.00>184.00 | 36 | 254.00>219.00 | 24 | 254.00>149.10 | 42 |
| 7 | PCB118 | 8.749 | 254.00>184.00 | 33 | 254.00>219.00 | 18 | 254.00>149.00 | 42 |
| 8 | PCB114 | 8.854 | 254.00>184.00 | 33 | 254.00>219.00 | 18 | 254.00>149.00 | 45 |
| 9 | PCB138 | 8.946 | 290.00>217.90 | 33 | 290.00>219.90 | 33 | 290.00>254.90 | 21 |
| 10 | PCB105 | 8.998 | 254.00>184.00 | 33 | 254.00>219.00 | 18 | 254.00>149.10 | 45 |
| 11 | PCB153 | 9.207 | 290.00>217.90 | 33 | 290.00>220.00 | 36 | 290.00>254.90 | 18 |
| 12 | PCB126 | 9.312 | 254.00>184.00 | 33 | 254.00>218.90 | 18 | 254.00>149.00 | 42 |
| 13 | PCB167 | 9.475 | 290.00>219.90 | 33 | 290.00>217.90 | 33 | 290.00>254.90 | 21 |
| 14 | PCB156 | 9.688 | 290.00>218.00 | 33 | 290.00>219.90 | 36 | 290.00>182.90 | 42 |
| 15 | PCB157 | 9.731 | 290.00>217.90 | 33 | 290.00>219.80 | 39 | 290.00>254.90 | 24 |
| 16 | PCB180 | 9.827 | 324.00>253.90 | 33 | 324.00>251.90 | 36 | 324.00>288.90 | 21 |
| 17 | PCB169 | 10.034 | 290.00>220.00 | 30 | 290.00>217.90 | 33 | 290.00>254.90 | 21 |
| 18 | PCB189 | 10.374 | 324.00>253.90 | 39 | 324.00>251.90 | 36 | 324.00>288.90 | 24 |

1.3 样品前处理

取 10 mL 水样置 15 ml 离心管中，加入 3 g 氯化钠，再加入 1 mL 正己烷，盖好盖后振摇 2 分钟。振摇完成后以 5000 r/min 速度离心 5 分钟，收集上层正己烷相于 1.5 mL 进样小瓶中上机测试。

结果讨论

2.1 标准样品谱图

以正己烷为溶剂配制标准溶液系列，浓度为 1、2、5、10、20、50 ng/mL。1 ng/mL 浓度的标准溶液色谱图见图 1，1 ng/mL 浓度标准溶液组分质量色谱图见图 2。

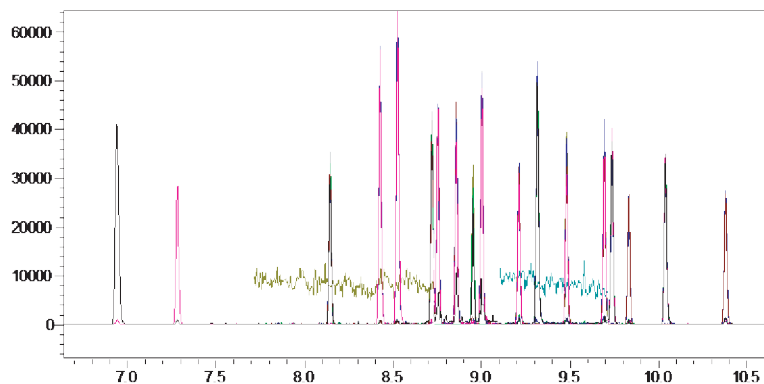


图1 1 ng/mL标准溶液色谱图

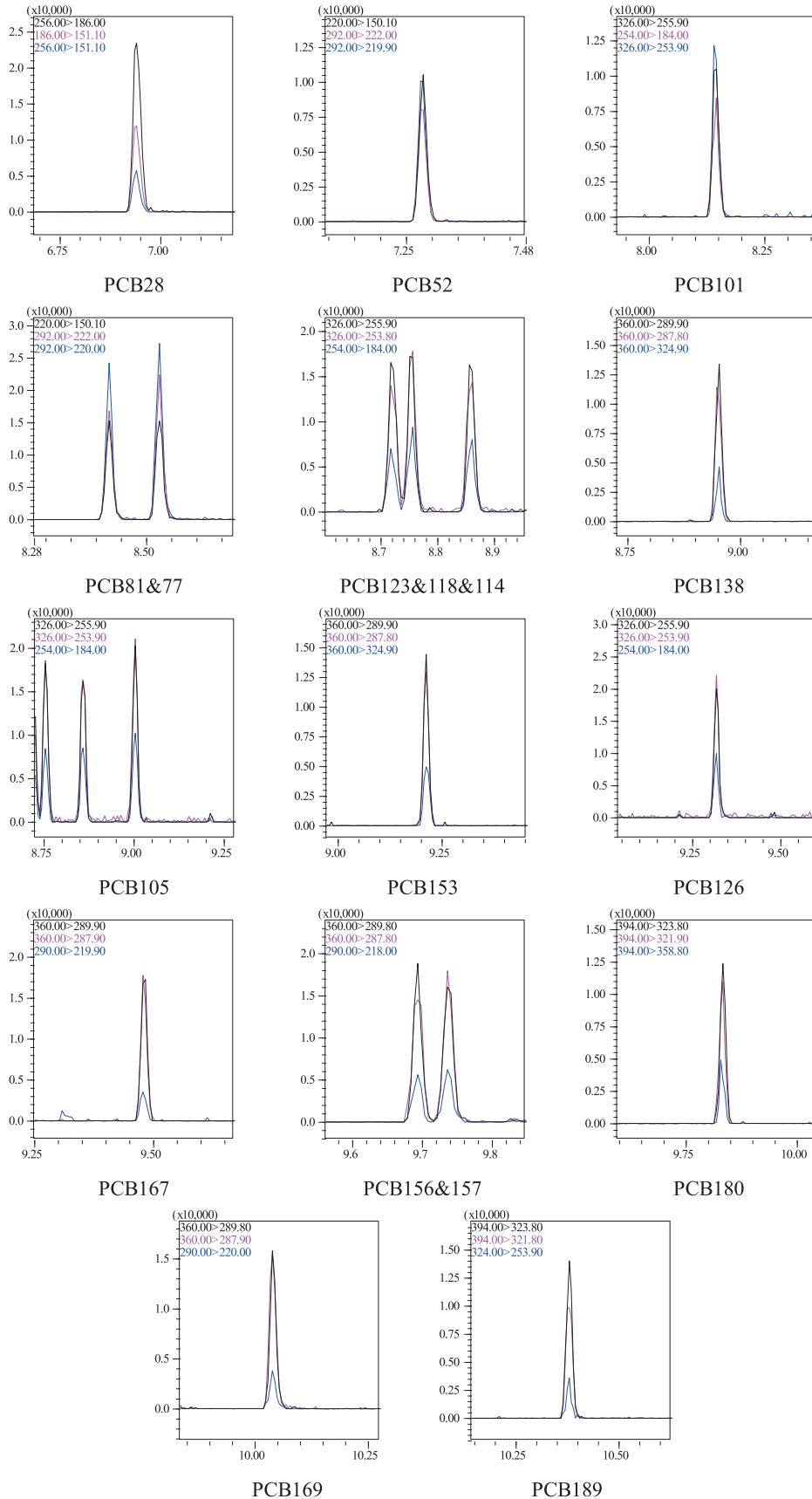


图2 1 ng/mL标准溶液各组质量色谱图

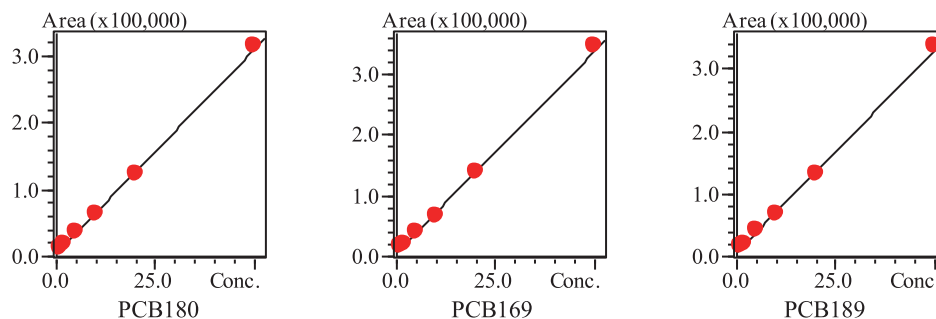


图3 校准曲线

2.3 重复性和灵敏度

配制 10 ng/mL 标准样品连续 6 次进样结果计算峰面积 RSD，列于表 2。各组分 1 ng/mL 标样信噪比同样列于表 2。

表2 10 ng/ml标样6次重复进样RSD

| No. | 化合物 | Area1 | Area2 | Area3 | Area4 | Area5 | Area6 | RSD% | SN(1ng/mL) |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|------------|
| 1 | PCB28 | 168144 | 171473 | 164444 | 168521 | 170324 | 164937 | 1.68 | 1954 |
| 2 | PCB52 | 71739 | 72564 | 71718 | 71181 | 74280 | 70498 | 1.82 | 1170 |
| 3 | PCB101 | 67498 | 69131 | 65805 | 67107 | 69661 | 65735 | 2.43 | 873 |
| 4 | PCB81 | 59222 | 57532 | 58189 | 60183 | 61971 | 55676 | 3.72 | 956 |
| 5 | PCB77 | 55185 | 54857 | 54829 | 55703 | 53902 | 56344 | 1.51 | 885 |
| 6 | PCB123 | 72109 | 75398 | 74413 | 77465 | 72060 | 71950 | 3.06 | 972 |
| 7 | PCB118 | 76559 | 77629 | 72695 | 76717 | 83458 | 74724 | 4.72 | 735 |
| 8 | PCB114 | 74928 | 72626 | 73458 | 71401 | 76699 | 73581 | 2.50 | 815 |
| 9 | PCB138 | 70540 | 71600 | 74943 | 74922 | 74194 | 72400 | 2.54 | 957 |
| 10 | PCB105 | 74435 | 73418 | 71838 | 73036 | 78345 | 72375 | 3.18 | 845 |
| 11 | PCB153 | 62128 | 64682 | 63429 | 67468 | 62642 | 65098 | 3.04 | 1029 |
| 12 | PCB126 | 71114 | 71103 | 69075 | 69672 | 74852 | 69036 | 3.09 | 1001 |
| 13 | PCB167 | 73148 | 73583 | 71727 | 69777 | 71385 | 73224 | 2.02 | 959 |
| 14 | PCB156 | 68362 | 71226 | 66820 | 67724 | 70311 | 64747 | 3.45 | 942 |
| 15 | PCB157 | 67399 | 68008 | 67904 | 70683 | 71206 | 67717 | 2.42 | 929 |
| 16 | PCB180 | 58728 | 58727 | 55994 | 57593 | 61460 | 57369 | 3.17 | 1029 |
| 17 | PCB169 | 64605 | 65731 | 61899 | 62426 | 61288 | 63362 | 2.68 | 1315 |
| 18 | PCB189 | 58731 | 62592 | 60132 | 61361 | 63661 | 61084 | 2.85 | 1078 |

2.4 加标回收率

在 10 mL 超纯水中加入 100 ng/mL 标准品 100 μ l，折合水样中各组分浓度为 1 ng/mL。将此加标样品按照前述前处理方法进行处理后上机分析，所得各组分浓度及回收率见表 3。

表3 各组分加标样品回收率

| No. | 化合物 | 回收率% | No. | 化合物 | 回收率% |
|-----|--------|--------|-----|--------|--------|
| 1 | PCB28 | 96.39 | 10 | PCB105 | 101.27 |
| 2 | PCB52 | 103.48 | 11 | PCB153 | 101.71 |
| 3 | PCB101 | 100.93 | 12 | PCB126 | 96.66 |
| 4 | PCB81 | 101.96 | 13 | PCB167 | 105.81 |
| 5 | PCB77 | 107.60 | 14 | PCB156 | 110.51 |
| 6 | PCB123 | 105.37 | 15 | PCB157 | 108.84 |
| 7 | PCB118 | 100.55 | 16 | PCB180 | 103.73 |
| 8 | PCB114 | 102.23 | 17 | PCB169 | 105.49 |
| 9 | PCB138 | 100.83 | 18 | PCB189 | 104.32 |

结论

本文利用岛津 GCMS -TQ8050 三重四极杆气质联用仪建立了测定生活饮用水中 18 种 PCB 的方法，在 1~50 ng/mL 浓度范围内建立的标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999。10 ng/mL 标样连续 6 次进样，各组分峰面积 RSD 均小于 5%。1 ng/mL 加标样品回收率在 96.39%~108.84% 之间。本法简单快速，灵敏度高，可用于生活饮用水中 PCB 的快速检测。