

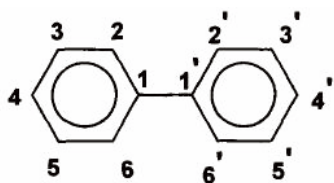
气相色谱 – 质谱法测定食品接触材料中的多氯联苯

GCMS-099

摘要： 本文建立气相色谱 – 质谱联用仪测定食品接触材料（纸、纸板和纸浆）中的 7 种多氯联苯含量的分析方法。样品经超声提取、净化后，GCMS 进行检测。样品添加回收率在 90.4~102.5% 之间，标准曲线的相关系数均大于 0.999，线性良好，连续 5 次进样，峰面积 RSD 值均小于 5.0%，精密度良好。

关键词： 气相色谱 – 质谱联用仪 食品接触材料 多氯联苯

多氯联苯（PCBs）是目前国际上关注的 12 种可持续性有机污染物（POPs）的一种，又称为二噁英类似物。常温下，PCBs 的蒸汽压很低，挥发性弱，其蒸汽压受温度的影响较大。同时 PCBs 具有良好的化学惰性、不可燃性、抗热性和高介电常数等优点，因此曾被作为热交换剂、润滑剂、变压器和电容器内的绝缘介质、增塑剂、石蜡扩充剂、粘合剂、有机稀释剂、除尘剂、杀虫剂、切割油和压敏复写纸以及阻燃剂等重要的化工产品，广泛应用于电力工业、塑料加工业、化工和印刷等领域。



多氯联苯结构示意图

1957 年，造纸公司将多氯联苯（PCBs）加入他们的无碳复写纸上，让打字员可以打出多个复本，在 1971 年停止使用多氯联苯（PCBs）之前，PCBs 作为一种原料存在于无碳复写纸中，由于一些废纸中含有这些复写纸，所以回收使用带有 PCBs 的纸浆、纸及纸板可能会导致污染。

由于 PCBs 脂溶性高，且不易被生物分解，所以易于在生物体中富集并通过生物链不断累积。PCBs 对人体健康有巨大的危害，能引起肝功能衰竭、内分泌紊乱

并可能诱发癌症等。随着 PCBs 对人体健康和生态环境的巨大危害逐渐被人们认知，世界各国相继在上世纪 70 ~ 80 年代停止了 PCBs 的生产（我国于 1974 年停止生产 PCBs）。

欧盟委员会条例 (EC)No1881/2006，设定食品中某些污染物的最高含量中规定了食品中二恶英类多氯联苯的最大限量值，该条例于 2007 年 3 月 1 日实施。

中华人民共和国国家标准《食品中污染限量》（GB 2762-2005）对海产品中多氯联苯的残留量也做出了规定，海产鱼、贝、虾以及藻类食品（可食部分）中多氯联苯的最大残留限量总和不得超过 2.0 mg/kg。目前尚无食品接自 1968 年日本北九州福岗县发生了“米糠油事件”后，多氯联苯对环境的影响和污染问题引起了人们广泛的重视与研究。目前，各国均制定了严格的法律严禁生产和使用多氯联苯。2001 年 5 月 22 日联合国在瑞典召开的环境大会上，150 多个国家联合签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，公约规定禁止使用 12 种高毒化学品，其中多氯联苯等 7 种化合物在 2025 年前将在全世界范围内完全禁止生产和使用，在环境中的行为及其毒理已成为人们关注的热点之一。

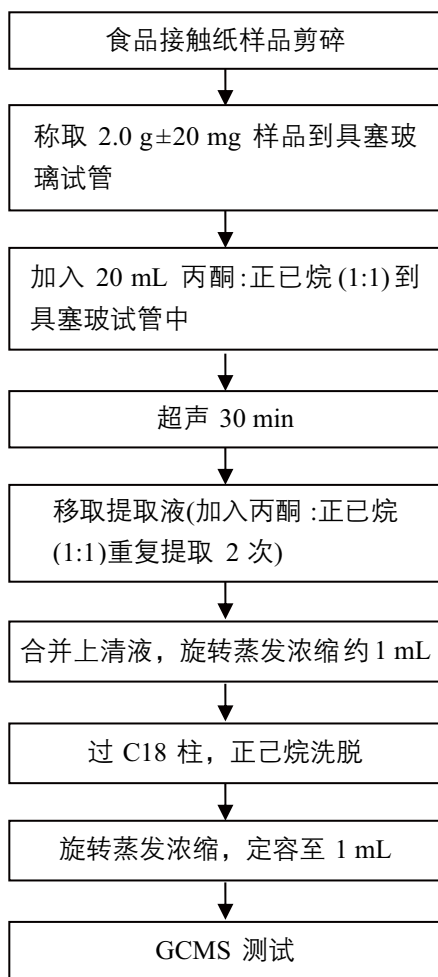
我国是《斯德哥尔摩公约》的签约国，我国在 1989 年将 PCBs 列入“水中优先控制污染物黑名单”并于 1992 年实施了“含多氯联苯废物污染控制标准”（GB13015-91）。新颁布的《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中规定，集中式生活饮用水、地表水源地水中多氯联苯的含量不能超过 2×10^{-5} mg/L。但对

于土壤中多氯联苯尚无明确的质量标准及检测方法。

本文利用岛津公司气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 测定土壤中多氯联苯，方法简单，方便，能够准确的测定土壤中多氯联苯的含量。

■ 实验部分

1.1 样品前处理步骤



1.2 仪器条件

仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪
 色谱柱：Rtx-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
 柱温：100℃ (0.5 min)_30℃/min_280℃ (10 min)
 柱流量：1.0 mL/min
 流速控制方式：恒线速度方式
 进样口温度：280℃
 进样方式：不分流

进样量：1 μL

离子源温度：260℃

接口温度：280℃

扫描质量范围：45 ~ 500 amu

采用 scan 方式定性

采用 SIM 方式定量

■ 结果讨论

2.1 多氯联苯标准谱图

多氯联苯标准溶液扫描总离子流图及质量色谱图如图 1 所示。

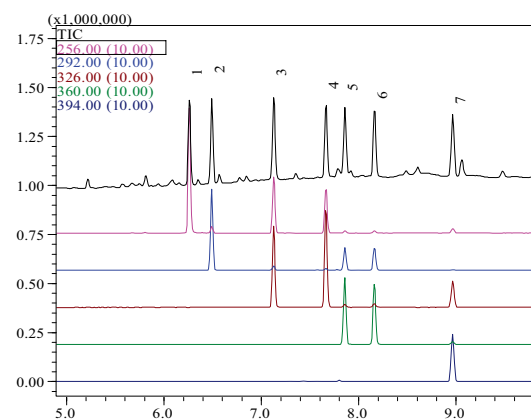


图 1 多氯联苯 TIC 图

表 1 7 种多氯联苯化合物名称及保留时间

ID	化合物名称	保留时间 (min)
1	PCB28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	6.258
2	PCB52 (2,2',5,5'-Tetra chlorobiphenyl)	6.492
3	PCB101 (2,2',4,5,5'-Pen tachlorobipenyl)	7.125
4	PCB118 (2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	7.667
5	PCB138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	7.858
6	PCB153 (2,2',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	8.158
7	PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	8.967

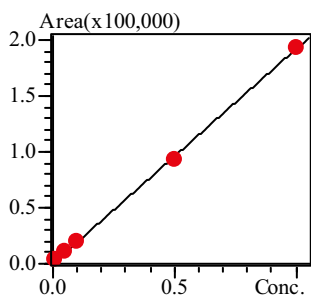
表2 7种多氯联苯离子选择

ID	化合物名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	PCB28	256	258 、 186
2	PCB52	292	220 、 290
3	PCB101	326	254 、 328
4	PCB118	326	328 、 254
5	PCB138	360	362 、 290
6	PCB153	360	362 、 290
7	PCB180	394	396 、 324

2.2 标准曲线

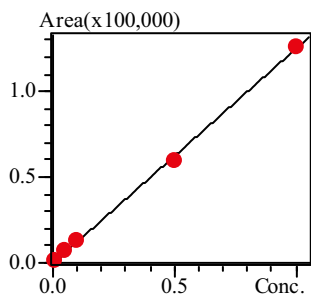
配制多氯联苯混合标液，浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 $\mu\text{g/mL}$ ，SIM 方式采集，得到标准曲线如下图所示，相关系数 R 值均在 0.999 以上。

2,4,4'-Trichlorobiphenyl



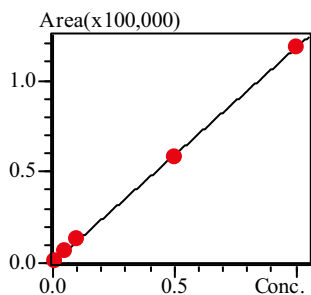
R = 0.999

2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl



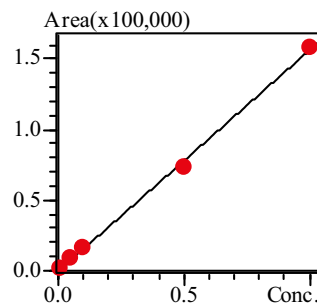
R = 0.999

2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl



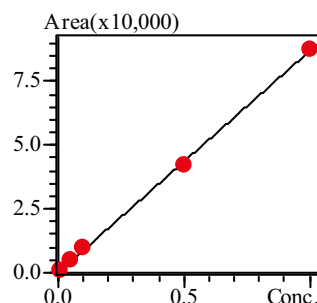
R = 0.999

2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl



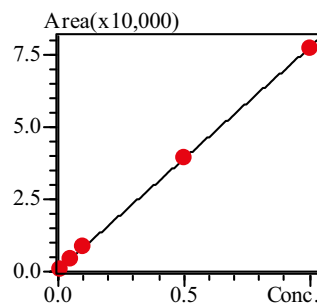
R = 0.999

2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl



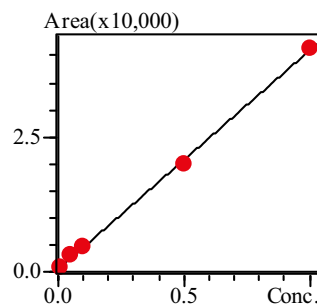
R = 0.999

2,2',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl



R = 0.999

2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl



R = 0.999

图2 7种多氯联苯标准曲线

2.3 精密度实验

取 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的 7 种多氯联苯混合标液，连续测定 5 次，考察仪器精密度，重复性结果见表 3、表 4。

表 3 保留时间重复性数据(n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	6.264	6.492	7.131	7.668	7.861	8.165	8.972
2	6.265	6.492	7.132	7.669	7.861	8.166	8.971
3	6.266	6.492	7.131	7.669	7.862	8.166	8.972
4	6.265	6.492	7.131	7.669	7.861	8.167	8.972
5	6.265	6.493	7.131	7.668	7.861	8.165	8.971
平均值	6.265	6.492	7.131	7.669	7.861	8.166	8.972
RSD%	0.011	0.007	0.006	0.007	0.006	0.010	0.006

表 4 峰面积重复性数据(n=5)

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	2,235	1,354	1,380	1,731	1,007	939	457
2	2,204	1,378	1,415	1,695	1,015	949	445
3	2,167	1,364	1,424	1,783	1,077	992	480
4	2,199	1,370	1,429	1,779	1,055	967	489
5	2,197	1,340	1,336	1,688	1,026	927	485
平均值	2,200	1,361	1,397	1,735	1,036	955	471
RSD%	1.1	1.1	2.8	2.6	2.8	2.7	4.1

表 5 加标回收结果

序号	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1	0.00921	0.01030	0.00943	0.00920	0.00907	0.00917	0.01050
2	0.00876	0.00992	0.00931	0.00963	0.00914	0.00957	0.01091
3	0.00890	0.01010	0.00992	0.00945	0.00875	0.00930	0.00993
4	0.00913	0.00982	0.00987	0.00917	0.00906	0.00934	0.01011
5	0.00994	0.00996	0.00965	0.00999	0.00919	0.00918	0.00980
平均值($\mu\text{g/g}$)	0.00919	0.01002	0.00964	0.00949	0.00904	0.00931	0.01025
RSD (%)	5.0	1.9	2.8	3.6	1.9	1.7	4.4
平均回收率 (%)	91.9	100.2	96.4	94.9	90.4	93.1	102.5

2.4 回收率实验

准确称取 5 份食品接触纸空白样品，将多氯联苯混合标液添加于 5 份空白样品中，添加浓度为 0.01 $\mu\text{g/g}$ ，按 1.1 步骤进行样品前处理，考察方法回收率，结果如表 5 所示。

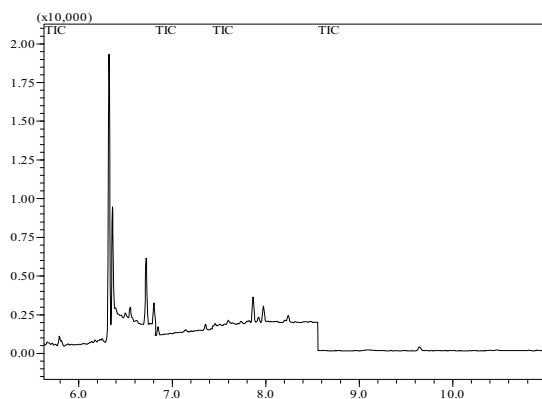


图3 空白样品TIC图

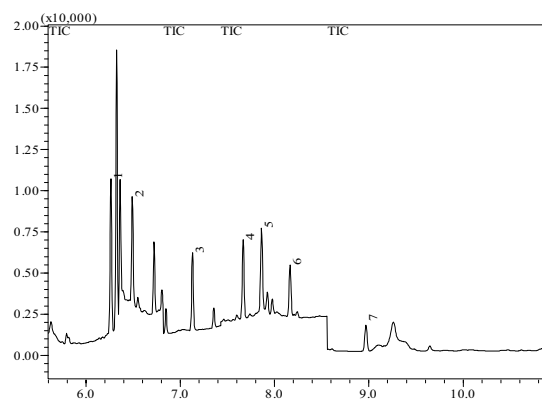


图4 空白样品加标 TIC图

2.5 检测限

以 3 倍信噪比计算 7 种多氯联苯的检出限，10 倍信噪比计算 7 种多氯联苯的定量限，各组分的检出限及定量限见表 6。

表 6 多氯联苯的检测限及定量限

ID	化合物	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	PCB28	0.11	0.36
2	PCB52	0.08	0.27
3	PCB101	0.09	0.30
4	PCB118	0.13	0.43
5	PCB138	0.09	0.31
6	PCB153	0.10	0.33
7	PCB180	0.14	0.47

结论

本文利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪测定食品接触材料（纸、纸板和纸浆）中 7 种多氯联苯，方法操作简单，线性、重复性好，加标回收率在 90.4~102.5% 之间，完全满足食品接触材料（纸、纸板和纸浆）中多氯联苯检测的要求，能够有效的监控食品接触材料（纸、纸板和纸浆）中多氯联苯的含量。