

GC-MS/MS 法测定全血样品中 18 种多氯联苯

GCMSMS-321

摘要： 本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱仪建立了全血样品中 18 种多氯联苯的检测方法。结果表明：18 种 PCBs 在 0.1~50.0 ng/mL 线性范围内线性关系良好，相关系数 R 均大于 0.999；检出限范围为 0.02~0.03 ng/mL；标准溶液峰面积相对标准偏差 RSD 均小于 7% (n=6)；不同加标浓度的回收率范围为 95.1%~117.8%。该方法灵敏度高、重复性好、准确度高，可用于全血样品中 18 种多氯联苯的检测。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱仪 全血 多氯联苯

技术特色：

- ❖ MRM 采集方法检测全血中 18 种 PCBs 的检出限低至 ppt 水平
- ❖ 前处理方法所需样品量少，净化效果好，目标物均获得了较高的回收率

多氯联苯 (PCBs) 是一类人工合成的氯代联苯类芳烃化合物，共有 209 种同系物。因为它具有良好的稳定性、耐热性以及绝缘性，可用作润滑材料、增塑剂、杀菌剂、热载体和变压器油等。PCBs 不仅能通过大气“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”实现长距离迁移，而且易于在食物链中累积和传递，严重威胁人类健康。PCBs 的人体暴露途径可分为环境暴露和饮食暴露，PCBs 的毒性效应主要包括致癌性、神经毒性、生殖毒性和内分泌干扰性等，已被列为斯德哥尔摩公约中优先消除的持久性有机污染物之一。因此，血液中 PCBs 的含量研究对于人体健康风险评估

具有重要意义。

人体血液样品中的 PCBs 检测存在含量低、样品量少、前处理程序繁琐和基质复杂等问题，给 PCBs 的分析带来了挑战。因此，建立高效灵敏的 PCBs 分析方法非常重要。GC-MS/MS 具有灵敏度高、抗干扰能力强等优点，常用于复杂基质中痕量目标物的检验。本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱仪建立了全血样品中 18 种多氯联苯的检测方法。该方法灵敏度高、重复性好、准确度高，可为血液样品中多氯联苯浓度水平研究提供技术支持。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱仪

1.2 分析条件

色谱柱：	SH-I-5Sil MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)		
柱温程序：	60°C (1 min)_20°C /min_260°C _10°C /min_300°C (5 min)		
进样口温度：	280°C	离子源温度：	230°C
载气控制方式：	恒线速度 (40 cm/s)	接口温度：	280°C
进样方式：	不分流进样	检测器电压：	调谐电压 +0.5 kV
采集模式：	MRM, 离子对信息见表 1		

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

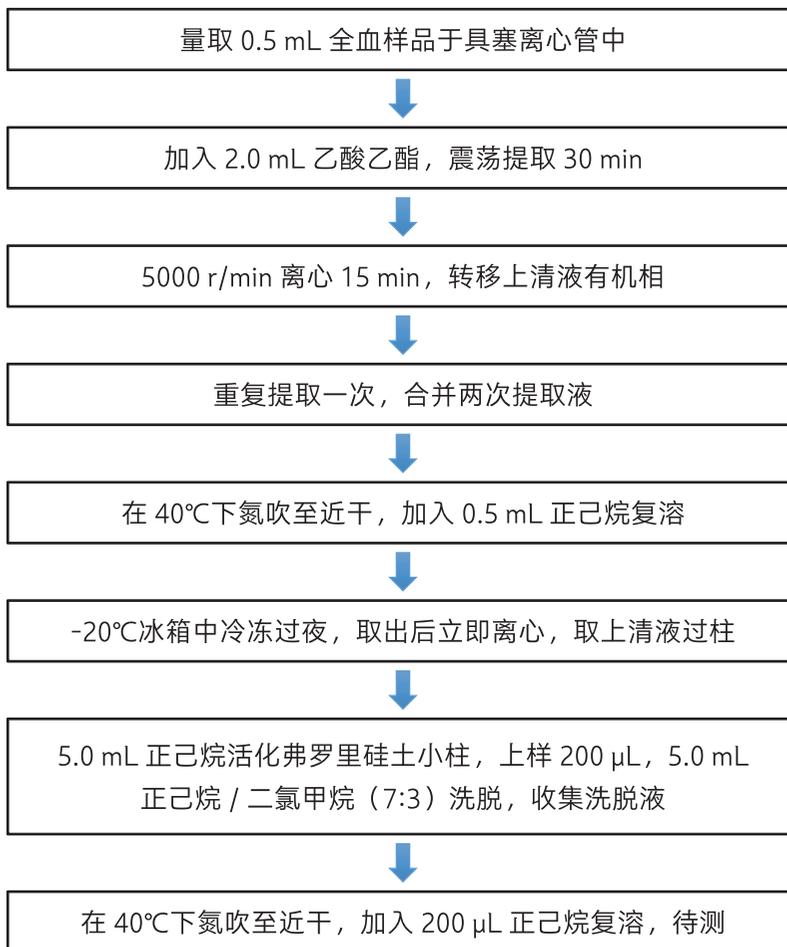


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液谱图

配制浓度为 1.0 ng/mL 的 18 种 PCBs 的混合标准溶液，检测得到的色谱图如图 2 所示，部分化合物的质量色谱图见图 3，18 种 PCBs 相关信息见表 1。

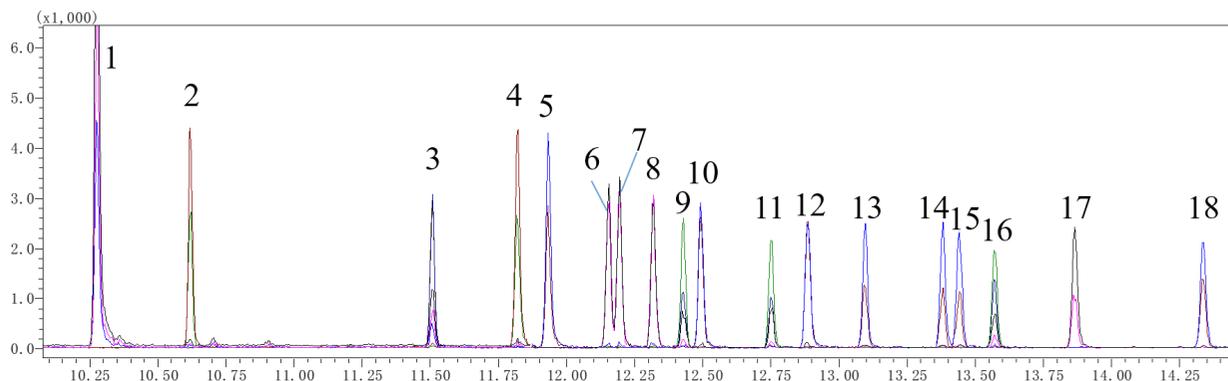


图 2 18 种 PCBs 色谱图 (1.0 ng/mL)

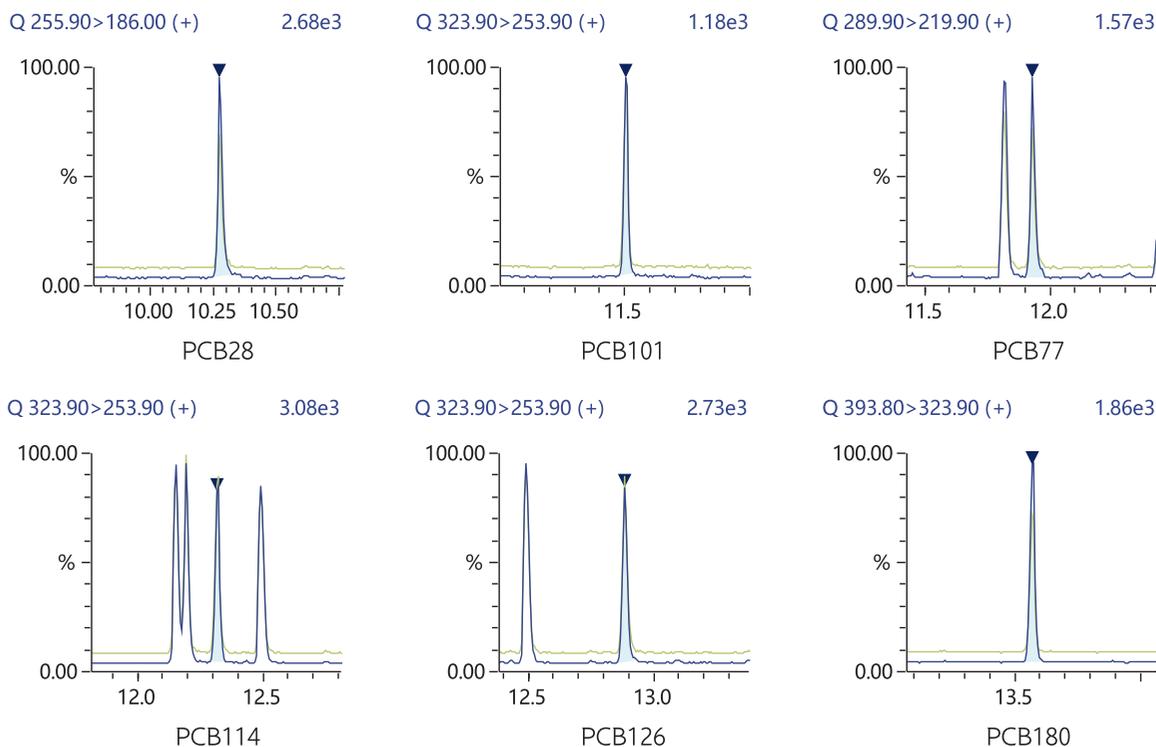


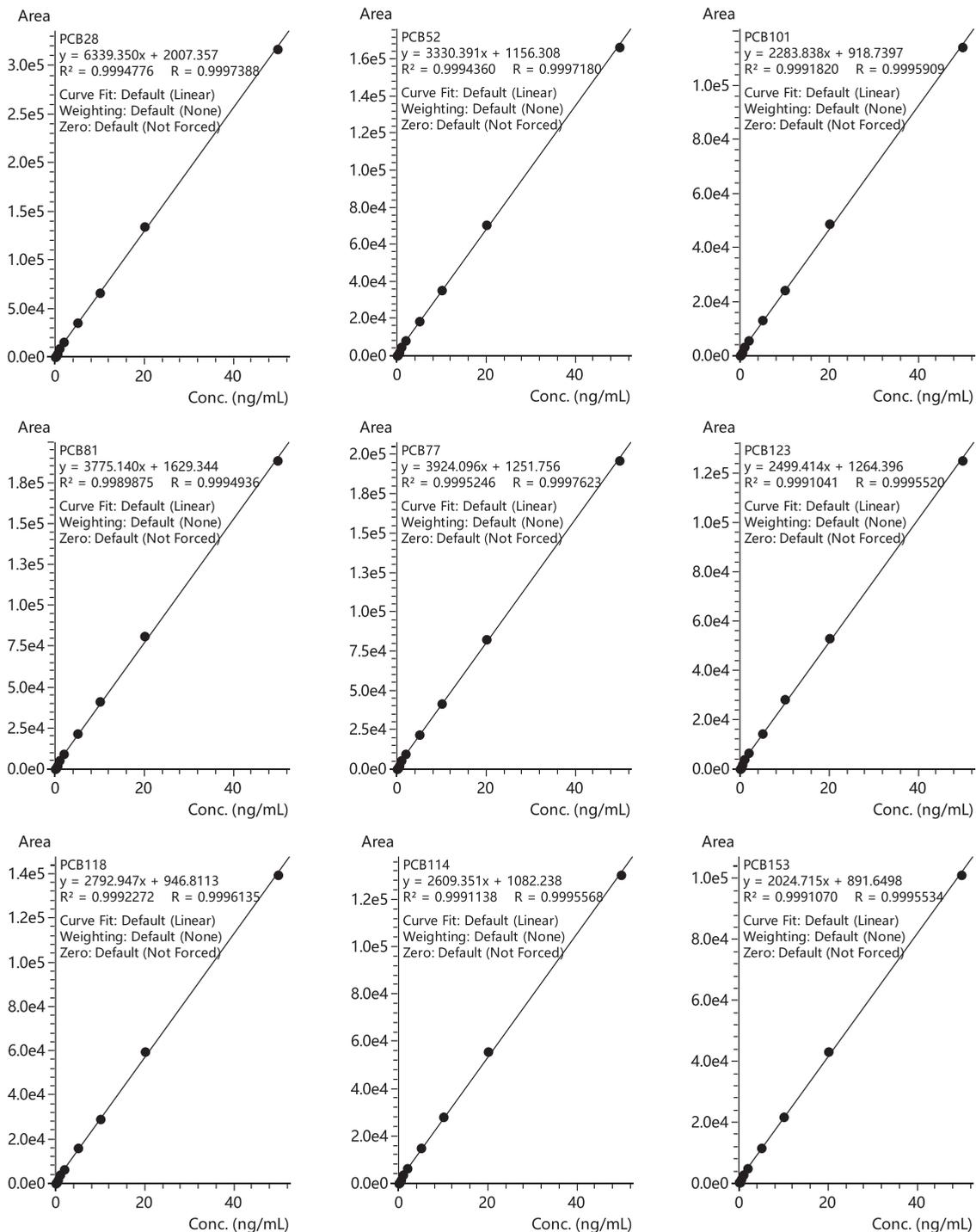
图3 部分化合物质量色谱图 (1.0 ng/mL)

表1 18种 PCBs 相关信息

序号	化合物名称	CAS号	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	PCB28	7012-37-5	10.273	255.9>186.0	26	257.9>186.0	26
2	PCB52	35693-99-3	10.617	289.9>219.9	26	291.9>221.9	26
3	PCB101	37680-73-2	11.505	323.9>253.9	26	325.9>255.9	26
4	PCB81	70362-50-4	11.816	289.9>219.9	26	291.9>221.9	26
5	PCB77	32598-13-3	11.929	289.9>219.9	26	291.9>221.9	26
6	PCB123	65510-44-3	12.152	323.9>253.9	26	325.9>255.9	26
7	PCB118	31508-00-6	12.193	323.9>253.9	26	325.9>255.9	26
8	PCB114	74472-37-0	12.317	323.9>253.9	26	325.9>255.9	26
9	PCB153	35065-27-1	12.428	359.9>289.9	28	361.9>291.9	28
10	PCB105	32598-14-4	12.493	323.9>253.9	26	325.9>255.9	26
11	PCB138	35065-28-2	12.750	359.9>289.9	28	361.9>291.9	28
12	PCB126	57465-28-8	12.884	323.9>253.9	26	325.9>255.9	26
13	PCB167	52663-72-6	13.095	359.9>289.9	28	361.9>291.9	28
14	PCB156	38380-08-4	13.380	359.9>289.9	28	361.9>291.9	28
15	PCB157	69782-90-7	13.440	359.9>289.9	28	361.9>291.9	28
16	PCB180	35065-29-3	13.570	393.8>323.9	28	395.8>325.9	28
17	PCB169	32774-16-6	13.863	359.9>289.9	28	361.9>291.9	28
18	PCB189	39635-31-9	14.336	393.8>323.9	28	395.8>325.9	28

3.2 线性关系、检出限和重复性

配置浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 ng/mL 的混合标准溶液，依次进样，并制作标准曲线，见图 4。18 种 PCBs 在 0.1~50.0 ng/mL 线性范围内线性关系良好，相关系数 R 均大于 0.999。根据 0.1 ng/mL 标样数据，以 3 倍信噪比计算各化合物仪器检出限，检出限范围为 0.02~0.03 ng/mL。分别将浓度为 0.2 和 1.0 ng/mL 的标准溶液连续进样 6 次，计算峰面积的相对标准偏差 (RSD)，0.2 ng/mL 峰面积相对标准偏差 RSD 小于 7%，1.0 ng/mL 峰面积相对标准偏差 RSD 小于 5%(n=6)。线性关系、仪器检出限和峰面积的相对标准偏差 RSD% 见表 2。



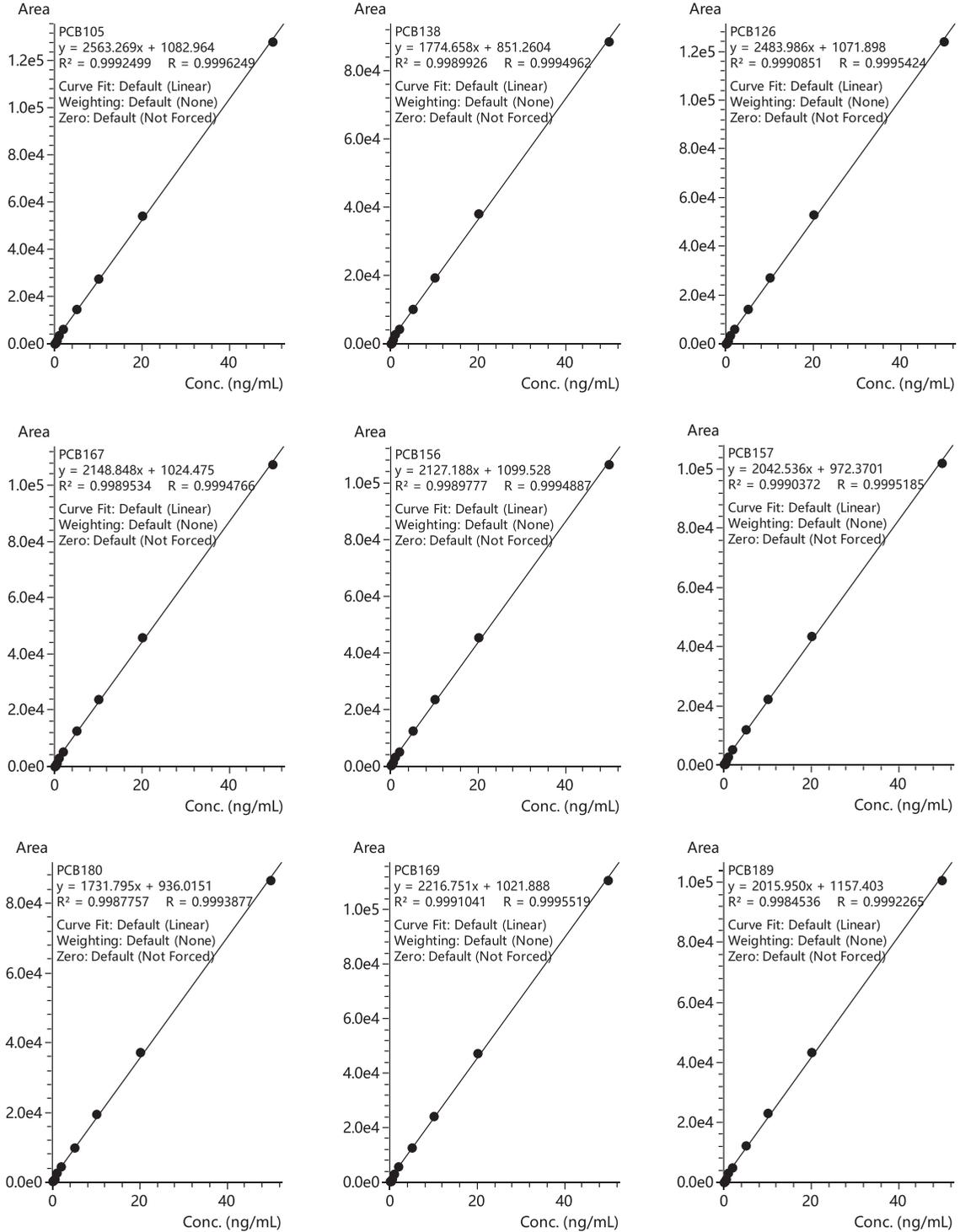


图 4 18 种 PCBs 标准曲线

表 2 18 种 PCBs 线性关系、仪器检出限和重复性

序号	化合物名称	线性范围 (ng/mL)	相关系数 R	检出限 (ng/mL)	RSD% (n=6)	
					0.2 ng/mL	1.0 ng/mL
1	PCB28	0.1~50.0	0.9997	0.02	4.84	4.13
2	PCB52	0.1~50.0	0.9997	0.02	5.16	3.88
3	PCB101	0.1~50.0	0.9996	0.03	4.31	3.22
4	PCB81	0.1~50.0	0.9995	0.02	5.71	3.05
5	PCB77	0.1~50.0	0.9998	0.03	2.42	3.65
6	PCB123	0.1~50.0	0.9996	0.02	4.91	4.02
7	PCB118	0.1~50.0	0.9996	0.02	5.85	1.78
8	PCB114	0.1~50.0	0.9996	0.02	6.69	4.56
9	PCB153	0.1~50.0	0.9996	0.03	4.97	4.31
10	PCB105	0.1~50.0	0.9996	0.02	6.41	4.91
11	PCB138	0.1~50.0	0.9995	0.03	6.77	4.68
12	PCB126	0.1~50.0	0.9995	0.03	6.68	4.09
13	PCB167	0.1~50.0	0.9995	0.02	3.64	4.48
14	PCB156	0.1~50.0	0.9995	0.02	4.40	3.76
15	PCB157	0.1~50.0	0.9995	0.02	6.95	3.10
16	PCB180	0.1~50.0	0.9994	0.02	6.75	2.69
17	PCB169	0.1~50.0	0.9996	0.02	4.10	3.38
18	PCB189	0.1~50.0	0.9992	0.03	5.27	2.80

3.3 回收率

采用空白全血进行加标回收实验，全血中的 18 种 PCBs 加标浓度为 0.2、1.0 和 5.0 ng/mL，按上述前处理步骤重复处理两份样品，进样检测，并计算各目标物的回收率，如表 3 所示。三个加标浓度的平均回收率分别为 95.3%~117.8%，98.5%~116.9% 和 95.1%~109.6% 之间。

表 3 18 种 PCBs 回收率

序号	化合物名称	0.2 ng/mL	1.0 ng/mL	5.0 ng/mL
		平均回收率 %	平均回收率 %	平均回收率 %
1	PCB28	113.2	103.1	102.8
2	PCB52	117.8	103.6	106.6
3	PCB101	110.4	104.9	101.8
4	PCB81	113.6	105.2	109.6
5	PCB77	117.5	102.1	105.8
6	PCB123	109.6	109.2	109.0
7	PCB118	109.6	108.5	99.9
8	PCB114	102.5	103.7	104.3
9	PCB153	95.3	98.5	95.1

10	PCB105	110.2	103.5	100.4
11	PCB138	115.4	109.0	100.4
12	PCB126	102.3	116.9	107.1
13	PCB167	95.7	116.1	103.5
14	PCB156	100.5	109.6	104.0
15	PCB157	115.9	106.4	101.0
16	PCB180	107.7	111.2	101.3
17	PCB169	104.2	105.9	96.1
18	PCB189	103.6	113.6	95.8

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱仪建立了全血样品中 18 种多氯联苯的检测方法。结果表明：18 种 PCBs 在 0.1~50.0 ng/mL 线性范围内线性关系良好，相关系数 R 均大于 0.999；检出限范围为 0.02~0.03 ng/mL；浓度为 0.2 ng/mL 标准溶液峰面积相对标准偏差 RSD 小于 7% (n=6)，1.0 ng/mL 峰面积相对标准偏差 RSD 小于 5% (n=6)；三个加标浓度 0.2、1.0 和 5.0 ng/mL 的平均回收率分别为 95.3%~117.8%，98.5%~116.9% 和 95.1%~109.6% 之间。该方法灵敏度高、重复性好、准确度高，可用于血液样品中多氯联苯的分析研究，对于评估人体中的多氯联苯浓度水平和潜在的健康影响具有重要的意义。

岛津应用云

