

GCMS 法测定固体废弃物中多氯联苯含量

GCMS-237

摘要：本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定固体废弃物的中 18 种多氯联苯含量的分析方法。结果表明：在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各 PCBs 组分线性相关系数 r 均在 0.9991 以上。10 $\mu\text{g/L}$ 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 5.10% 以下，精密度良好。实际样品在 0.1 $\mu\text{g/g}$ 和 2.5 $\mu\text{g/g}$ 的加标水平下，PCBs 各组分的平均加标回收率在 88.28~118.64% 之间。本方法操作简单，方便可以为固废 PCBs 测定提供参考。

关键词：气相色谱-质谱联用仪 固体废弃物 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，一旦进入环境就会长时间地存在于环境中，非常难以降

解 (其半衰期可长达 40 年左右)，在环境中有很高的残留性。自 1930 年以来，全世界 PCBs 的累计产量约为 100 万吨，其中一半以上已进入垃圾堆放场和被填埋。近几年，我国正处于高速发展中，每年排放大量的固废，但是目前尚无对固体废弃物中 PCBs 监控的相关标准，本文利用岛津公司气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2020 测定固体废弃物中多氯联苯，方法简单，灵敏度高，能够准确的测定固体废弃物中多氯联苯的含量。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

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

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

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

载气控制方式：恒线速度 (47.2 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：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

选取常见的废旧包装纸，将其剪碎放入试管中，加入 20 ml 丙酮：环己烷 (1:1) 溶液，超声 30 min，重复提取 2 次，合并有机层，氮气吹干，加入 1 ml 正己烷定容，上机待测。

结果讨论

2.1 标准品图谱

取混标溶液 (1 $\mu\text{g/ml}$) 上机分析，SCAN 图谱见图 2，相关化合物信息以及 SIM 采集参数见表 1，SIM 谱图如图 3 所示。

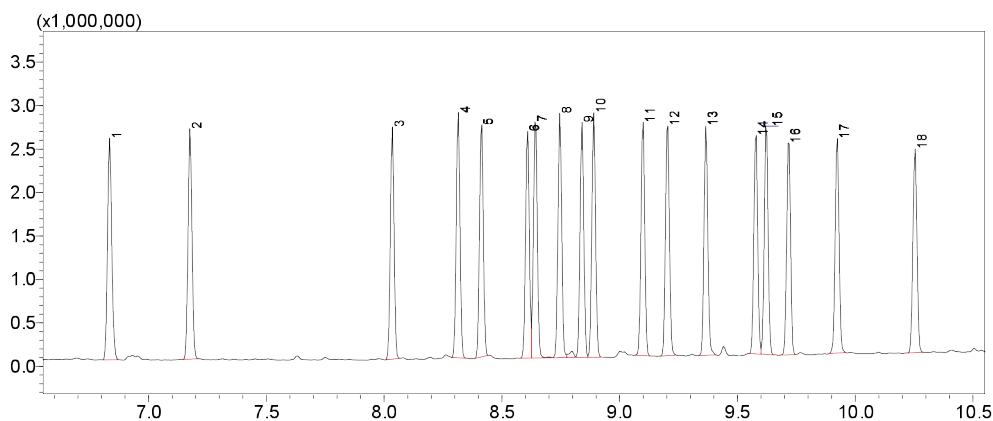
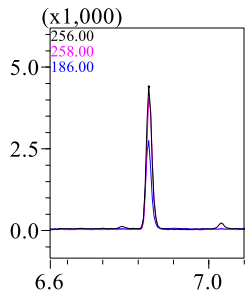


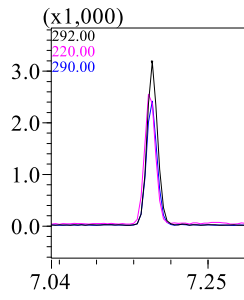
图1 PCBs标准品SCAN谱图

表1 十八种PCBs化合物SIM采集参数

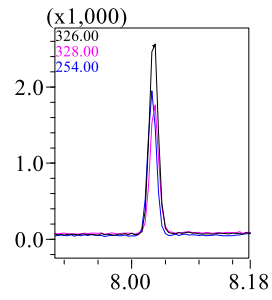
No.	化合物	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子	定性离子
1	PCB28	6.835	7012-37-5	256	186,258
2	PCB52	7.175	35693-99-3	292	220,290
3	PCB101	8.035	37680-73-2	326	254,328
4	PCB81	8.315	70362-50-4	292	220,290
5	PCB77	8.415	32598-13-3	292	220,290
6	PCB123	8.610	65510-44-3	326	324,328
7	PCB118	8.640	31508-00-6	326	324,328
8	PCB114	8.745	74472-37-0	326	324,328
9	PCB138	8.840	35065-28-2	360	290,362
10	PCB105	8.890	32598-14-4	326	324,328
11	PCB153	9.100	35065-27-1	360	290,362
12	PCB126	9.205	57465-28-8	324	326,328
13	PCB167	9.365	52663-72-6	362	358,360
14	PCB156	9.580	38380-08-4	360	358,362
15	PCB157	9.620	69782-90-7	360	358,362
16	PCB180	9.715	35065-29-3	324	396,394
17	PCB169	9.925	32774-16-6	362	358,360
18	PCB189	10.255	39635-31-9	394	396,398



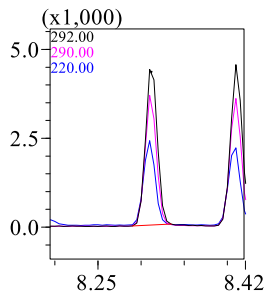
PCB28



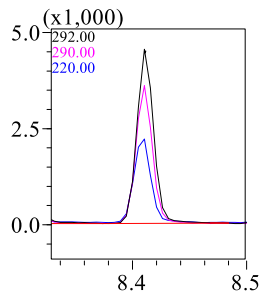
PCB52



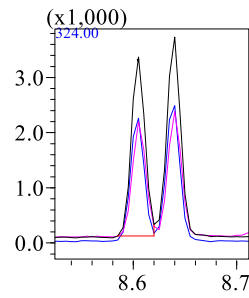
PCB101



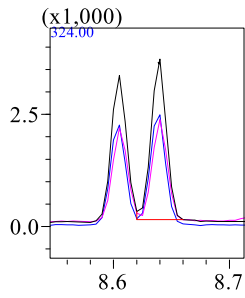
PCB81



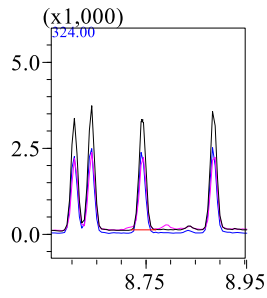
PCB77



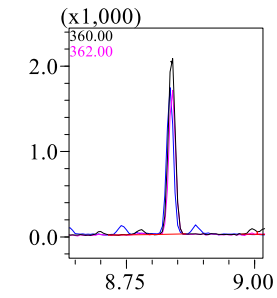
PCB123



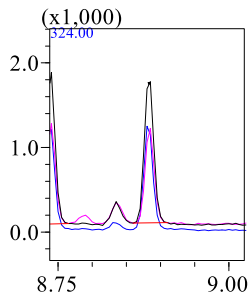
PCB118



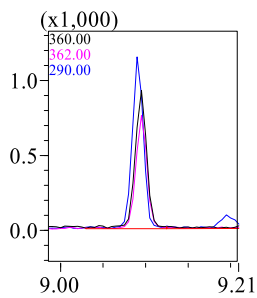
PCB114



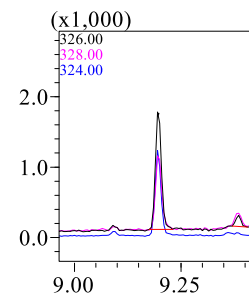
PCB138



PCB105



PCB153



PCB126

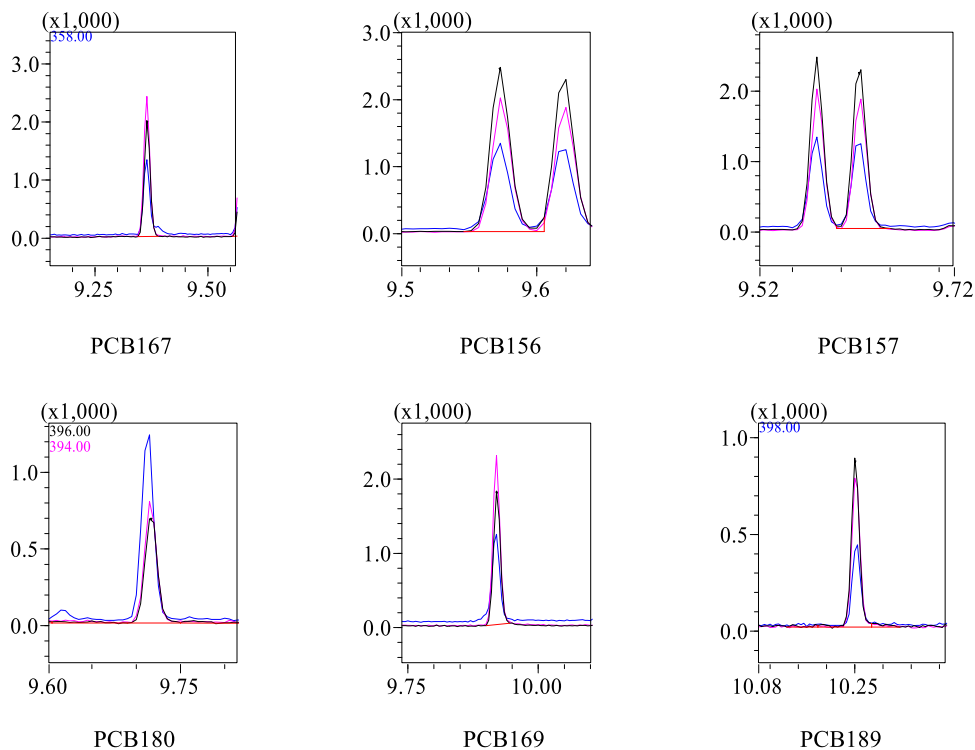
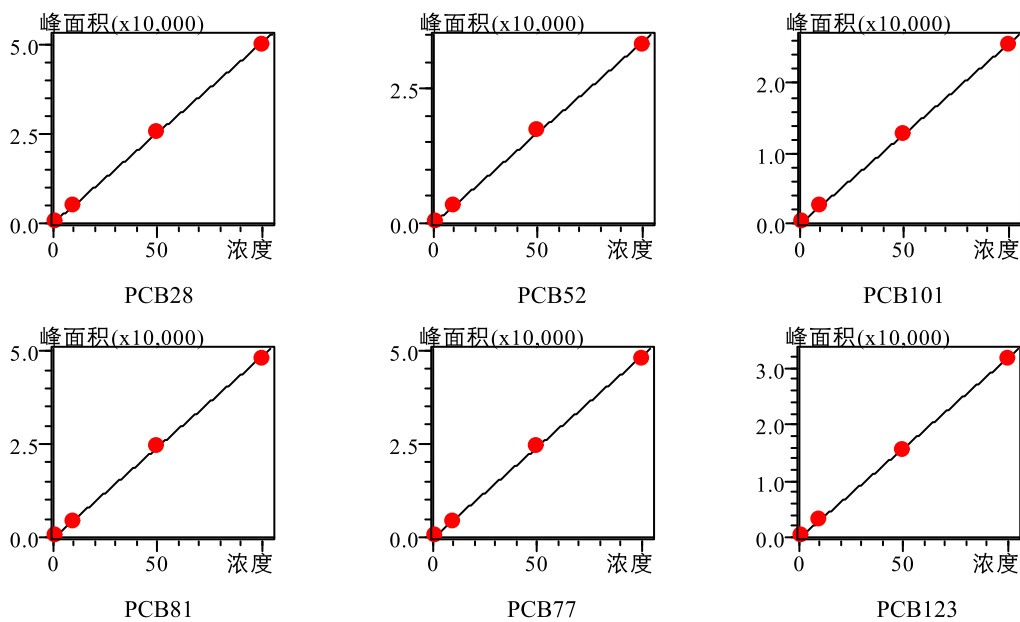


图2 十八种PCBs标准品 (100 μ g/L) SIM谱图

2.2 标准曲线与检出限

配置十八种化合物目标组分浓度分别为 1、10、50 和 100 μ g/L, 以目标组分浓度为横坐标, 目标组分峰面积纵坐标, 绘制标准曲线, 线性相关系数和检出限见表 2, 由于篇幅有限, 仅列出部分化合物标准曲线。



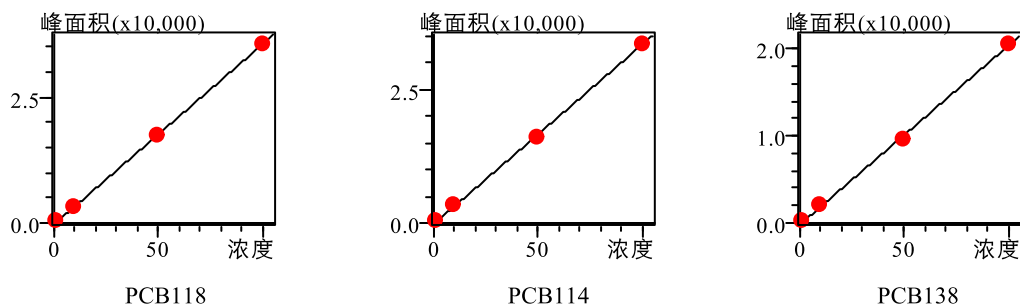


图3 部分PCBs化合物标准曲线

表2 十八种PCBs线性相关系数和检出限

No.	化合物	曲线方程	相关系数 R	检出限 (μg/L)
1	PCB28	$Y = 504.04X + 131.34$	0.9998	0.07
2	PCB52	$Y = 336.13X + 42.15$	0.9997	0.08
3	PCB101	$Y = 256.17X - 66.65$	0.9999	0.16
4	PCB81	$Y = 485.03X - 107.71$	0.9997	0.04
5	PCB77	$Y = 482.11X - 58.62$	0.9996	0.05
6	PCB123	$Y = 318.30X - 153.11$	0.9999	0.08
7	PCB118	$Y = 357.07X - 258.21$	0.9998	0.08
8	PCB114	$Y = 335.26X - 187.55$	0.9998	0.11
9	PCB138	$Y = 204.89X - 153.24$	0.9993	0.17
10	PCB105	$Y = 341.66X - 135.23$	0.9999	0.16
11	PCB153	$Y = 196.36X - 38.55$	0.9999	0.17
12	PCB126	$Y = 360.66X - 185.96$	0.9997	0.17
13	PCB167	$Y = 193.83X - 308.59$	0.9992	0.17
14	PCB156	$Y = 239.49X - 194.40$	0.9992	0.15
15	PCB157	$Y = 243.13X - 246.09$	0.9993	0.15
16	PCB180	$Y = 59.77928X + 33.5$	0.9998	0.69
17	PCB169	$Y = 187.06X - 230.10$	0.9991	0.14
18	PCB189	$Y = 79.04X + 29.88$	0.9999	0.33

2.3 重复性结果

对 10 μg/L 的标准样品，重复进样 6 次，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表3 重复性实验结果(n=6)

No.	化合物	峰面积						峰面积 RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	PCB28	6,781	6,291	6,219	6,187	6,112	6,227	3.83
2	PCB52	4,015	3,954	3,967	3,904	3,904	3,927	1.08
3	PCB101	2,668	2,736	2,676	2,585	2,657	2,574	2.29
4	PCB81	5,982	5,943	5,956	5,686	5,883	5,679	2.34
5	PCB77	5,757	5,705	5,750	5,581	5,561	5,506	1.90
6	PCB123	3,537	3,362	3,445	3,256	3,256	3,236	3.65
7	PCB118	3,860	3,702	3,676	3,647	3,612	3,549	2.87
8	PCB114	3,661	3,576	3,644	3,652	3,428	3,435	3.04
9	PCB138	2,201	2,106	2,115	2,095	2,096	2,069	2.15
10	PCB105	3,812	3,719	3,678	3,469	3,423	3,538	4.24
11	PCB153	1,411	1,399	1,498	1,418	1,354	1,306	4.63
12	PCB126	3,997	3,866	3,945	3,656	3,629	3,622	4.49
13	PCB167	1,436	1,466	1,469	1,430	1,375	1,398	2.59
14	PCB156	1,682	1,727	1,561	1,630	1,626	1,582	3.77
15	PCB157	1,538	1,725	1,617	1,704	1,683	1,572	4.62
16	PCB180	302	320	326	293	292	290	5.10
17	PCB169	1,454	1,440	1,486	1,362	1,381	1,356	3.82
18	PCB189	428	449	452	445	419	404	4.41

2.4 样品测试结果及回收率

选取废旧书刊外包装纸皮，称取样品 1.0114 g，按 1.3 处理方法进行样品前处理和上机测定，并另取同样重量实际样品，添加混标，加标浓度为 0.1 μg/g，各自平行处理 3 份，样品测定结果以及加标回收率结果见表 4。

表4 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物	样品浓度 (μg/g)	添加浓度 0.1μg/g			平均回收率 (%)
			回收率 1 (%)	回收率 2 (%)	回收率 3 (%)	
1	PCB28	N.D.	121.01	115.20	118.05	118.09
2	PCB52	N.D.	108.93	122.34	124.67	118.64
3	PCB101	N.D.	101.04	109.71	112.51	107.75
4	PCB81	N.D.	101.41	111.96	106.17	106.51
5	PCB77	N.D.	97.92	107.05	98.90	101.29
6	PCB123	N.D.	96.86	105.89	98.02	100.26
7	PCB118	N.D.	102.01	108.86	107.40	106.09
8	PCB114	N.D.	94.98	101.60	102.20	99.59
9	PCB138	N.D.	104.89	117.35	115.59	112.68
10	PCB105	N.D.	95.43	103.65	103.94	101.01
11	PCB153	N.D.	99.24	108.34	106.61	104.73

12	PCB126	N.D.	108.30	116.54	115.53	113.46
13	PCB167	N.D.	113.35	117.20	111.90	114.15
14	PCB156	N.D.	95.27	110.31	107.45	104.34
15	PCB157	N.D.	95.00	107.84	108.91	103.92
16	PCB180	N.D.	93.77	97.95	103.26	98.33
17	PCB169	N.D.	91.12	103.91	101.77	98.93
18	PCB189	N.D.	97.18	106.09	97.56	100.28

注: N.D.为未检出

选取废旧电子仪器电路板一块, 将其粉碎后, 称取样品 4.0284 g, 按 1.3 处理方法进行样品前处理和上机测定, 并另取同样重量实际样品, 添加混标, 加标浓度为 2.5 $\mu\text{g/g}$, 各自平行处理 3 份, 样品测定结果以及加标回收率结果见表 5。

表5 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/g}$)	添加浓度 2.5 $\mu\text{g/g}$			平均回收率 (%)
			回收率 1 (%)	回收率 2 (%)	回收率 3 (%)	
1	PCB28	N.D.	94.11	102.17	99.98	98.75
2	PCB52	N.D.	93.79	102.26	101.75	99.27
3	PCB101	N.D.	92.56	101.76	99.80	98.04
4	PCB81	N.D.	96.16	107.12	105.69	102.99
5	PCB77	N.D.	99.20	109.04	108.40	105.55
6	PCB123	N.D.	94.19	103.65	100.72	99.52
7	PCB118	N.D.	92.65	101.14	99.13	97.64
8	PCB114	N.D.	100.48	108.70	91.80	100.32
9	PCB138	N.D.	87.86	95.82	93.74	92.47
10	PCB105	N.D.	92.75	101.81	99.74	98.10
11	PCB153	N.D.	89.01	95.45	92.96	92.47
12	PCB126	N.D.	97.20	106.21	103.74	102.39
13	PCB167	N.D.	87.50	96.90	91.20	91.87
14	PCB156	N.D.	86.89	93.82	92.19	90.97
15	PCB157	N.D.	87.37	94.55	91.27	91.06
16	PCB180	N.D.	89.75	83.06	92.03	88.28
17	PCB169	N.D.	92.85	105.22	99.94	99.34
18	PCB189	N.D.	87.27	95.51	88.45	90.41

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) 分析固体废弃物中的多氯联苯, 在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内, 相关系数 R 均在 0.9991 以上, 连续进样 6 次各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 5.10% 在以下, 在 0.1 $\mu\text{g/g}$ 和 2.5 $\mu\text{g/g}$ 的加标水平下, 各组分的加标回收率分别在 88.28~118.64%, 此方法操作简单, 方便, 可以为固废中 PCBs 测定提供一定参考。