

## 气相色谱-三重四极杆质谱联用测定沉积物中的多氯联苯\*

# Determination of Polychlorinated Biphenyls in Sediment by Gas Chromatography Coupled to Tandem Quadrupole Mass Spectrometry

范磊, 黄素华, 田霆, 周华俏, 黄可尊

FAN Lei, HUANG Su-hua, TIAN Ting, ZHOU Hua-qiao, HUANG Ke-zun

(南宁市环境保护监测站, 广西南宁 530012)

(Nanning Environmental Monitoring Station, Nanning, Guangxi, 530012, China)

**摘要:** 建立索氏提取-气相色谱三重四极杆质谱多反应监测同时测定沉积物中 19 种多氯联苯单体的方法, 确定 19 种多氯联苯化合物多反应监测模式(MRM)的最佳质谱条件。方法检出限为 0.020 ~ 0.025  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 以不含目标物的沉积物作为空白基体, 加入 19 种不同浓度水平的多氯联苯作回收试验, 测得回收率为 82% ~ 111%, 测定的相对标准偏差均小于 7.3%。

**关键词:** 多氯联苯 沉积物 三重四极杆质谱 索氏提取

**中图分类号:** O657.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2012)04-0249-04

**Abstract:** A method for determining 19 polychlorinated biphenyl compounds in sediment was established by Soxhlet extraction and GC/MS/MS. The optimal mass spectrometry condition of the multiple reaction monitoring (MRM) modes for 19 polychlorinated biphenyl compounds was determined. The lower limits of determination were between 0.020  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.025  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Average recoveries of the 19 polychlorinated biphenyl compounds were typically in the range 82%~111% with relative standard deviations being generally less than 7.3%.

**Key words:** polychlorinated biphenyls, sediment, tandem quadrupole mass spectrometry, soxhlet extraction

多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)是联苯苯环上的氢原子为氯所取代而形成的一类氯化物, 根据取代位置和取代数量的不同, 共有 209 种单体。长期以来多氯联苯被广泛应用于变压器、绝缘材料等, 以混合物的形式存在, 难溶于水, 易溶于脂肪和有机溶剂, 性质稳定, 难分解, 会在生物体内富集, 并可以通过食物链传递, 最终在食物链中富集, 对生态系统和人体健康造成极大威胁。多氯联苯是《斯德哥尔摩公约》第一批确定的持久性有机污

染物质之一<sup>[1,2]</sup>。

目前多氯联苯的分析方法主要为气相色谱/电子捕获检测器法<sup>[3,4]</sup>, 气相色谱/质谱联用法<sup>[5~7]</sup>, 离子阱质谱法<sup>[8]</sup>等。对于土壤或沉积物这样基质比较复杂的样品, 这些方法很容易出现假阳性的结果。气相色谱-三重四极杆质谱联用测多氯联苯在抗干扰能力, 准确度, 精密度等方面具有非常明显的优势, 尤其在分析基质相对较为复杂的样品。本文利用经典的索氏提取法对沉积物种的多氯联苯进行提取, 再结合先进的三重四极杆串联质谱技术, 分析沉积物种的多氯联苯, 取得了良好的效果。

收稿日期: 2012-07-13

修回日期: 2012-08-26

作者简介: 范磊(1980-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测分析工作。

\* 南宁市科技局项目(201102083C)资助。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪、Agilent 7000B 三重四极杆串联质谱仪; Turbo II 型氮吹浓缩仪(美国 Caliper 公司出品); 冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司出品); 恒温水浴锅和索氏提取器。多氯联苯标准贮备液(19种组分, 浓度为  $100\mu\text{g}/\text{ml}$ , 美国 Accustand 公司出品); 正己烷(美国 Fisher 公司出品)、丙酮(美国 Fisher 公司出品), 均为色谱纯; 铜粉(分析纯)、浓硫酸(优级纯)、无水硫酸钠(优级纯, 使用前于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  烘烤 4h); 实验用水为 MilliQ 超纯水。

### 1.2 气相色谱分析条件

HP-5MS 毛细管柱( $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ), 柱温  $80\text{ }^\circ\text{C}$  保持 1min, 以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 2min, 再以  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 1min; 然后以  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 1min。气化室温度  $260\text{ }^\circ\text{C}$ ; 脉冲不分流进样, 载气为高纯氮气(纯度  $\geq 99.999\%$ ), 柱流速为  $1.2\text{ ml}/\text{min}$ ; 进样量为  $1\text{ }\mu\text{l}$ ; 进样后, 先用甲醇清洗进样针, 然后再用正己烷清洗。

### 1.3 质谱分析条件

选择 EI 源, 能量  $70\text{ eV}$ ; 传输线温度  $260\text{ }^\circ\text{C}$ ; 离子源温度  $230\text{ }^\circ\text{C}$ ; 前级、后级四极杆温度均为  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , QQQ 碰撞池 He (Quench 气体)  $2.25\text{ ml}/\text{min}$ ;  $\text{N}_2$  (碰撞气)  $1.5\text{ ml}/\text{min}$ ; 溶剂延迟  $3.75\text{ min}$ 。

### 1.4 样品前处理

所采集的样品经冷冻干燥后, 除去杂物, 研碎过 60 目筛, 充分混匀, 装入样品瓶备用。准确称取上述沉积物样品  $10\text{ g}$  (精确到  $0.0001$ ) 于滤纸筒内, 将滤纸筒上端封好, 装入索氏提取器中, 加  $100\text{ ml}$  正己烷-丙酮 ( $1:1$ ), 用  $30\text{ ml}$  浸泡沉积物样品  $12\text{ h}$  后在  $65\text{ }^\circ\text{C}$  恒温水浴锅上加热提取  $4\text{ h}$ , 待冷却后, 将提取液移入  $250\text{ ml}$  的分液漏斗中, 用  $10\text{ ml}$  正己烷分 3 次冲洗提取器及烧瓶, 将洗液并入分液漏斗中, 加入  $100\text{ ml}$  硫酸钠溶液, 振荡 1min, 静置分层后, 弃去下层丙酮水溶液, 留下正己烷提取液, 在分液漏斗中加入正己烷提取液体积的十分之一的浓硫酸<sup>[9]</sup>, 振荡 1min, 静置分层后, 弃去硫酸层(注意: 用浓硫酸净化过程中, 要防止发热爆炸, 加浓硫酸后, 开始要慢慢振荡, 不断放气, 然后在较快振荡), 按上述步骤重复数次, 直至加入的正己烷提取液二相界面清晰均呈透明时止。然后向弃去硫酸

层的正己烷提取液中加入其体积量一半左右的硫酸钠溶液。振荡十余次。待其静置分层后弃去水层。如此重复至提取液成中性时止, 再向正己烷萃取液中加入适量的铜粉, 除去萃取液中的硫化物, 然后再提取液再经装有少量无水硫酸钠的筒型漏斗脱水, 转入氮吹浓缩仪于  $40\text{ }^\circ\text{C}$  浓缩至  $1\text{ ml}$  后待测。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件优化

首先用浓度为  $1.0\mu\text{g}/\text{ml}$  19 种多氯联苯溶液进行全扫描分析, 获得这 19 种多氯联苯化合物的全扫描质谱图。确定 19 种多氯联苯化合物的保留时间, 并考察各化合物的碎片离子及相对丰度, 选择质荷比大丰度高的离子定为母离子, 设定不同的碰撞能量, 对其产生的二级质谱碎片离子进行扫描, 得到子离子扫描质谱图, 选择响应最好的 2~3 个二级碎片离子作为子离子。对不同的母离子和子离子以及碰撞电压进行优化。选择响应最好的组合, 确定了 19 种多氯联苯化合物多反应监测模式(MRM) 的最佳质谱条件, 详细结果见表 1。

### 2.2 提取方法选择

土壤和沉积物中有机污染物的提取已经开发了许多方法。如索氏提取、压力溶剂提取、微波提取、超声波提取、超临界流体提取等等。实验过程中对索氏提取与简易超声波萃取提取沉积物种多氯联苯的效率进行了对比, 结果(图 1)显示, 索氏提取效率优于简易超声波提取。

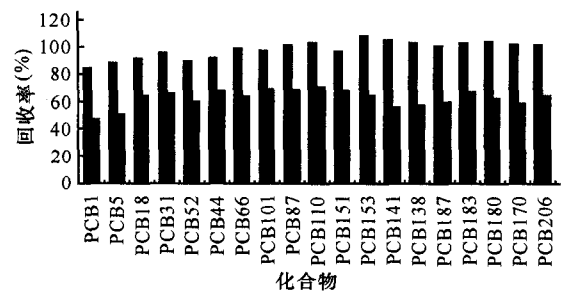


图 1 索氏提取与超声波提取回收率比较

■: 索氏提取, ▨: 超声波提取。

### 2.3 标准曲线与检出限

将 19 种多氯联苯混合标准溶液配制成  $1\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $2\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $5\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $10\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $20\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $50\mu\text{g}/\text{L}$  标准系列, 以峰面积对各组分质量浓度作线性回归, 方法的线性关系数见表 2。在不含目标化合物的空白土壤样品中添加低浓度多氯联苯标准溶液, 按照样品步骤处理后分析。根据检出限的确定方法<sup>[10]</sup>, 对浓度值为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行次平行测

表1 多反应监测模式(MRM)下19种多氯联苯化合物的质谱条件

化合物	序号	保留时间(min)	通道1	能量(eV)	通道2	能量(eV)
PCB1	1	10.236	188.0→152.0	30	188.0→127.0	40
PCB5	2	12.594	222.0→187.0	15	222.0→152.0	30
PCB18	3	13.484	256.0→221.0	10	256.0→186.0	30
PCB31	4	14.429	256.0→221.0	15	256.0→186.0	30
PCB52	5	15.279	292.0→257.0	15	292.0→221.0	30
PCB44	6	15.837	292.0→257.0	15	292.0→220.0	30
PCB66	7	17.120	292.0→257.0	15	292.0→222.0	30
PCB101	8	17.864	326.0→291.0	15	326.0→256.0	30
PCB87	9	18.759	326.0→256.0	30	326.0→191.0	15
PCB110	10	19.101	326.0→256.0	30	326.0→191.0	15
PCB151	11	19.518	360.0→325.0	15	360.0→290.0	30
PCB153	12	20.816	360.0→325.0	15	360.0→290.0	30
PCB141	13	21.283	360.0→325.0	15	360.0→290.0	30
PCB138	14	21.540	360.0→325.0	15	360.0→290.0	30
PCB187	15	22.475	394.0→359.0	15	394.0→324.0	35
PCB183	16	22.661	394.0→359.0	15	394.0→324.0	35
PCB180	17	24.431	394.0→359.0	15	394.0→324.0	35
PCB170	18	25.578	394.0→359.0	15	394.0→324.0	35
PCB206	19	29.002	464.0→429.0	15	464.0→394.0	35

表2 19种多氯联苯化合物的线性方程、相关系数、精密度(RSD)、方法检出限和测定下限

化合物	线性方程	相关系数	RSD (%)	加标回收率(%)	方法检出限( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定下限( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
PCB1	$Y = 951.2X - 721.7$	0.9996	2.9	84.5	0.023	0.092
PCB5	$Y = 942.9X - 1959.1$	0.9996	3.1	87.5	0.022	0.088
PCB18	$Y = 620.4X + 514.6$	0.9997	3.9	90.9	0.022	0.088
PCB31	$Y = 853.2X - 1614.6$	0.9995	4.6	94.9	0.021	0.084
PCB52	$Y = 801.4X - 2199.4$	0.9994	4.1	88.9	0.025	0.100
PCB44	$Y = 600.4X - 1279.3$	0.9994	4.0	91.4	0.020	0.080
PCB66	$Y = 1070.2X - 3130.3$	0.9994	5.0	99.3	0.021	0.084
PCB101	$Y = 1029.9X - 2654.9$	0.9994	3.7	97.0	0.021	0.084
PCB87	$Y = 862.3X - 2904.8$	0.9992	5.0	101.2	0.021	0.084
PCB110	$Y = 1197.8X - 5534.8$	0.9988	4.5	102.6	0.021	0.084
PCB151	$Y = 704.5X - 871.8$	0.9996	4.4	96.5	0.021	0.084
PCB153	$Y = 804.0X - 1753.2$	0.9995	3.3	107.5	0.020	0.080
PCB141	$Y = 697.9X - 2795.1$	0.9985	3.4	105.0	0.020	0.080
PCB138	$Y = 746.4X - 2263.9$	0.9991	3.3	103.4	0.020	0.080
PCB187	$Y = 498.7X - 347.5$	0.9997	7.3	101.1	0.021	0.084
PCB183	$Y = 565.7X - 586.3$	0.9997	3.2	102.3	0.022	0.088
PCB180	$Y = 501.6X - 877.6$	0.9995	4.4	103.8	0.023	0.092
PCB170	$Y = 411.4X - 344.8$	0.9997	3.8	101.7	0.020	0.080
PCB206	$Y = 275.0X + 362.6$	0.9994	3.2	101.2	0.020	0.080

定。将各测定结果换算为样品中的浓度或含量,计算次平行测定的标准偏差,按公式  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$  计算方法检出限。结果见表2。表2的数据结果表明,在浓度为1~50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 质量浓度范围内,该方法的线性关系良好,相关系数均大于0.998,当取10g土壤样品时,19种目标化合物的检出限为0.020~0.025 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,测定下限为0.080~0.100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

#### 2.4 精密度与加标回收率

向10g不含多氯联苯的空白沉积物样品中加入一定量的多氯联苯标准溶液,使沉积物样品中19种多氯联苯标量分别为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,用1.4的前处理方法处理样品,平行测定7份,考察室内方法精密度与回收率的结果见表2。表2的数据结果表明,19种目标化合物的加标回收率为84.5%~107.5%,相对标准偏差  $RSD = 2.9\% \sim 7.3\%$ 。

## 2.5 实际样品测定

应用该方法对某河流沉积物样品进行分析,监测结果如表3所示。根据加拿大和美国的淡水环境沉积物化学品风险评价标准<sup>[11,12]</sup>,该河流沉积物中多氯联苯的含量低于风险水平低值,属于低生态风险水平。

表3 某河流沉积物中多氯联苯的含量

化合物	多氯联苯含量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			
	1	2	3	4
PCB1	ND	ND	ND	ND
PCB5	ND	ND	ND	ND
PCB18	0.113	0.108	0.149	0.120
PCB31	0.352	0.337	0.295	0.268
PCB52	ND	ND	ND	ND
PCB44	ND	ND	ND	ND
PCB66	ND	ND	ND	ND
PCB101	0.127	0.118	0.125	0.102
PCB87	ND	ND	ND	ND
PCB110	ND	ND	ND	ND
PCB151	ND	ND	ND	ND
PCB153	0.192	0.208	0.224	0.185
PCB141	ND	ND	ND	ND
PCB138	ND	ND	ND	ND
PCB187	ND	ND	ND	ND
PCB183	ND	ND	ND	ND
PCB180	ND	ND	ND	ND
PCB170	ND	ND	ND	ND
PCB206	ND	ND	ND	ND
PCBs 总量	0.784	0.771	0.793	0.675

ND: 表示未检出。

## 3 结束语

在多重反应监测(MRM)中,一级质谱选择特定质荷比的离子,在六极杆碰撞池中生成碎片离子,再通过选择特定的碎片离子通过二级质谱进行定性和定量。二级质谱可以除去绝大部分化学背景,通常状况下出现与碎片离子质荷比完全相同的干扰物机会微乎其微,所以定性更可靠,定量更准确,检出限更低,为基质相对较复杂的土壤或沉积物中的多氯联苯分析提供了较为完美的方法。

### 参考文献:

[1] 赵荣飏,秦占芬,赵汝松,等.水和生物样品中痕量多氯

联苯的分析方法研究[J].分析化学,2005,33(10):1361-1365.

- [2] 杨佳佳,吴淑琪,佟玲.多氯联苯的环境特性及分析测试进展[J].岩矿测试,2009,28(5):444-451.
- [3] 劳燕文,杨益林.气相色谱法测定蔬菜中22种多氯联苯残留量[J].理化检验-化学分册,2010(11):1253-1255.
- [4] 王娜.液-液萃取富集-气相色谱法测定水中有机氯农药和多氯联苯[J].理化检验-化学分册,2011,47(3):327-330.
- [5] 俞是聘.快速溶剂萃取-气相色谱-质谱联用法测定土壤中多氯联苯 Aroclor 系列[J].理化检验-化学分册,2009,45(3):288-292.
- [6] 佟玲,黄园英,张玲金,等.气相色谱-质谱法测定土壤中有有机氯农药及多氯联苯[J].理化检验-化学分册,2009(7):858-861.
- [7] 施跃锦,蔡美强,金米聪.超声波辅助离子液体顶空液相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中多氯联苯[J].理化检验-化学分册,2011,47(6):629-632.
- [8] 杨佳佳,吴淑琪,佟玲,等.离子阱串联质谱法测定土壤及沉积物中的有机氯农药与多氯联苯[J].分析测试学报,2011,30(4):374-380.
- [9] 曲健,郑兴宝.有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法[J].环境监测管理与技术,2008,20(5):59-61.
- [10] HJ/T168-2010 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].
- [11] Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario[R]. Toronto: Standards Development Branch Ontario Ministry of Environment and Energy,1993:27.
- [12] USEPA(United States Environmental Protection Agency). Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. EPA 905/R-00/007[R]. Chicago:Great lakes National Program Office,2000.

(责任编辑:邓大玉)