

采用气相色谱-质谱联用仪分析

水质中多氯联苯

李鑫, 刘鑫顺

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信GC-MS 1000按照HJ 715-2014方法对水样进行加标回收实验。实验结果表明, 在20 $\mu\text{g/L}$ -500 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 R^2 均大于0.995, 精密度的4.76%-14.39%, 水样加标回收率为74.8%-102.7%, 方法检出限在1.06ng/L-2.17ng/L范围内, 均满足HJ 715-2014标准要求。

关键词: 水;多氯联苯

多氯联苯(PCBs)是由联苯氯化而得的一系列化合物, 根据氯原子的取代位置和数量不同而命名。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。多氯联苯易溶于脂肪和有机溶剂且极难分解, 因而能够在生物体脂肪中大量富集。2017年10月27日, 世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考, 多氯联苯在一类致癌物清单中。

本文参考HJ 715-2014, 使用气相色谱-质谱联用仪检测水质中的多氯联苯, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明GCMS 1000满足水质中多氯联苯检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

准确量取1000mL水样, 加入盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节水样pH值为中性, 置于分液漏斗中, 加入适量的替代物标准溶液。加入50mL正己烷萃取5分钟, 静置10分钟分层, 分离有机相, 再加入30mL正己烷重复萃取一次, 合并萃取液经无水硫酸钠干燥, 浓缩至0.5mL, 加入5mL正己烷继续浓缩至5mL。使用弗洛里硅土柱进行净化, 收集洗脱液至浓缩管中, 将洗脱液浓缩至0.5mL, 加入适量内标并用正己烷定容至1mL。混匀后转移至2mL样品瓶中, 待测。

1.2 仪器条件

表1 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	250°C
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-5ms (30m×0.25mm×0.25μm)
	升温程序	起始温度120°C, 保持1min, 以20°C/min升至180°C, 再以5°C/min升至280°C, 保持20min
	载气	氦气
	柱流量	1mL/min 恒流模式
质谱	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	250°C
	接口温度	280°C
	检测器电压	-1400V
	质量采集范围	45-450amu
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	8min
	采集模式	全扫描、选择离子

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过进样1μL 50mg/mL十氟三苯基磷 (DFTPP) 的正己烷溶液, 得到DFTPP质谱图, 对其进行离子丰度评价。评价结果如图1, DFTPP各离子丰度比均符合HJ 715-2014标准要求。

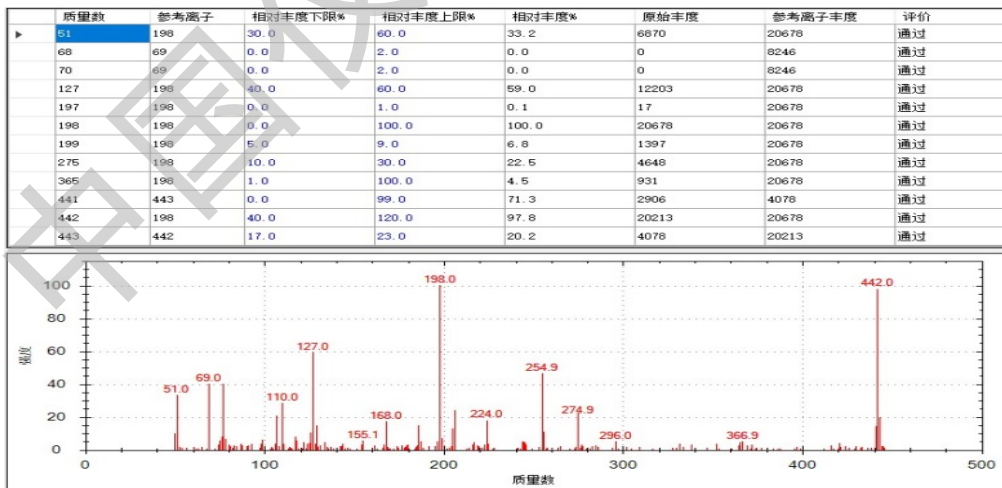


图1 DFTPP性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2, 目标化合物和替代物 (SS) 加标浓度均为500μg/L, 内标 (IS) 加标浓度为100μg/L。各目标物、替代物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

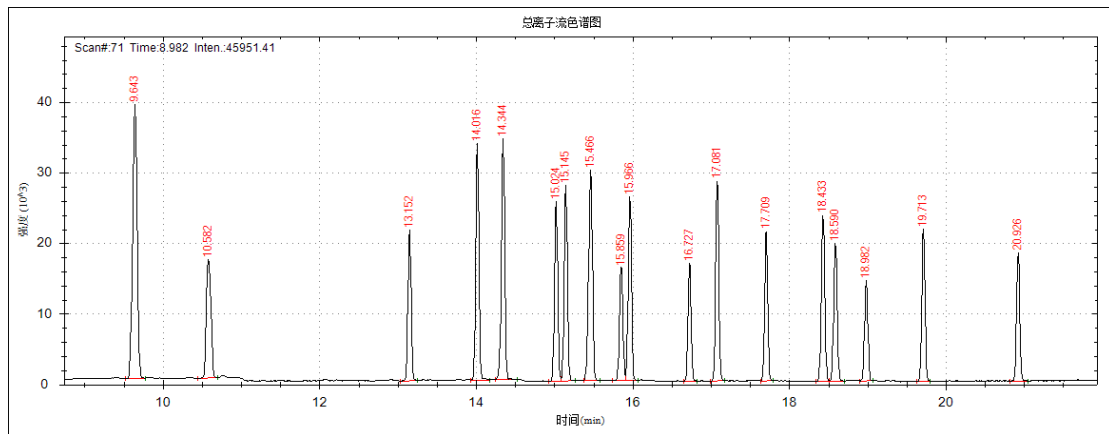


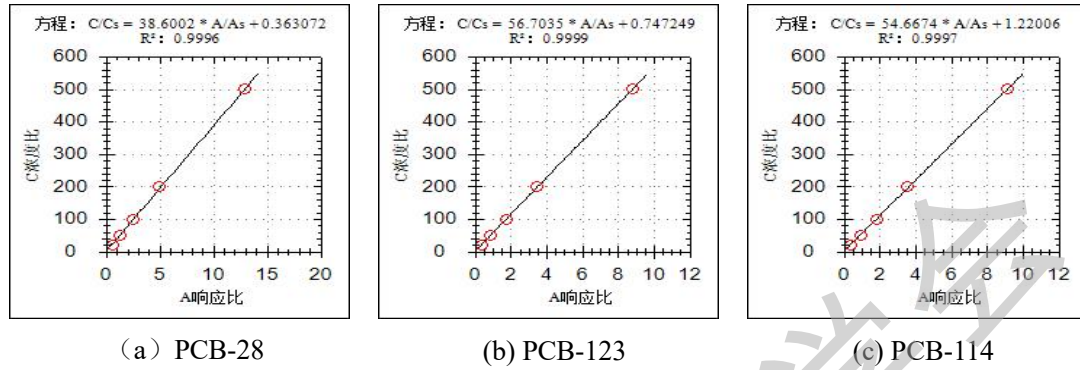
图2 HJ 715-2014水样加标实验总离子流图 (500 μg/L)

表2 多氯联苯目标物、替代物 (SS) 和内标 (IS) 的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	2,4,4'-三氯联苯 (PCB-28-2',3'5',6'-d4 (SS))	1219799-32-2	9.643	264.0	266.0
2	2,4,4'-三氯联苯 (PCB-28)	7012-37-5	9.657	255.9	258.0,260.0
3	2,2',5,5'-四氯联苯 (PCB-52)	35693-99-3	10.582	292.0	289.9,293.9
4	2,2',4,5,5'-五氯联苯 (PCB-101)	37680-73-2	13.152	325.9	327.9,323.9
5	3,4,4',5-四氯联苯 (PCB-81)	70362-50-4	14.016	292.0	289.9,293.9
6	3,3',4,4'-四氯联苯 (PCB-77-d6 (IS))	93952-23-9	14.301	300.0	302.0
7	3,3',4,4'-四氯联苯 (PCB-77)	32598-13-3	14.344	292.0	289.9,294.0
8	2',3,4,4',5-五氯联苯 (PCB-123)	65510-44-3	15.024	325.9	323.8,327.8
9	2,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB-118)	31508-00-6	15.145	325.9	323.8,328.0
10	2,3,4,4',5-五氯联苯 (PCB-114-2',3',5',6'-d4 (SS))	1219799-24-2	15.466	334.0	336.0
11	2,3,4,4',5-五氯联苯 (PCB-114)	74472-37-0	15.473	326.0	328.0,324.0
12	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 (PCB-138)	35065-28-2	15.859	359.9	361.8,364.0
13	2,3,3',4,4'-五氯联苯 (PCB-105)	32598-14-4	15.966	326.0	323.9,328.0
14	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB-153)	35065-27-1	16.727	360.0	361.9,363.9
15	3,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB-126)	57465-28-8	17.081	325.9	328.1,324.0
16	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB-167)	52663-72-6	17.709	359.8	361.9,363.8
17	2,3,3',4,4',5-六氯联苯 (PCB-156-2',6,6'-d3 (IS))	1219798-44-3	18.433	365.0	363.0
18	2,3,3',4,4',5-六氯联苯 (PCB-156)	39390-08-4	18.440	359.9	361.8,363.9
19	2,3,3',4,4',6-六氯联苯 (PCB-157)	69782-90-7	18.590	359.9	361.9,364.0
20	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 (PCB-180)	35065-29-3	18.982	393.8	395.9,397.8
21	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB-169)	32774-16-6	19.713	359.9	361.8,363.9
22	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 (PCB-189)	39635-31-9	20.926	394.0	396.0,398.0

2.3 标准曲线

使用正己烷分别配制目标物和替代物浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ ，内标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准曲线溶液进行分析。18 种多氯联苯目标物和 2 种替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，详见表 3，均满足标准的要求。



(a) PCB-28 (b) PCB-123 (c) PCB-114

图3 三种代表性物质标准曲线图：(a) PCB-28；(b) PCB-123；(c) PCB-114

表3 18种多氯联苯目标物和2种替代物的标准曲线线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R^2	序号	化合物	线性相关系数 R^2
1	PCB-28-2',3'5',6'-d4 (SS)	0.9984	11	PCB-138	0.9992
2	PCB-28	0.9996	12	PCB-105	0.9998
3	PCB-52	0.9996	13	PCB-153	0.9999
4	PCB-101	0.9998	14	PCB-126	0.9999
5	PCB-81	0.9997	15	PCB-167	0.9997
6	PCB-77	0.9999	16	PCB-156	0.9994
7	PCB-123	0.9999	17	PCB-157	0.9990
8	PCB-118	0.9994	18	PCB-180	0.9997
9	PCB-114-2',3'5',6'-d4 (SS)	0.9995	19	PCB-169	0.9997
10	PCB-114	0.9997	20	PCB-189	0.9998

2.4 实际土壤加标回收实验

1) 精密度

分别对水样进行加标浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的目标物的相对标准偏差 (RSD) 在 5.69%-14.39% 范围内，浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ 时，RSD 分别在 5.89%-11.89% 和 4.76%-8.71% 范围内，实验结果显著优于标准要求的精密度 ($RSD \leq 20\%$)。

表4 18种目标物和2种替代物水样加标精密度

序	化合物	加标浓度 (ng/L)	序	化合物	加标浓度 (ng/L)
---	-----	-------------	---	-----	-------------

号		50	200	500	号		50	200	500
1	PCB-28-2',3',5',6'-d4 (SS)	10.09%	6.62%	5.71%	11	PCB-138	9.19%	7.49%	7.95%
2	PCB-28	12.92%	11.15%	8.13%	12	PCB-105	10.12%	10.67%	7.95%
3	PCB-52	8.46%	8.54%	8.23%	13	PCB-153	10.56%	8.04%	7.41%
4	PCB-101	11.47%	11.89%	8.39%	14	PCB-126	10.31%	9.42%	6.68%
5	PCB-81	14.39%	9.70%	7.54%	15	PCB-167	7.95%	8.26%	7.32%
6	PCB-77	10.67%	10.39%	7.20%	16	PCB-156	9.01%	7.04%	6.01%
7	PCB-123	9.85%	8.57%	8.71%	17	PCB-157	6.87%	6.65%	5.56%
8	PCB-118	12.64%	10.87%	7.26%	18	PCB-180	6.96%	7.18%	7.07%
9	PCB-114-2',3',5',6'-d4 (SS)	10.74%	9.22%	4.76%	19	PCB-169	5.69%	5.89%	6.76%
10	PCB-114	8.15%	8.33%	8.16%	20	PCB-189	8.11%	7.13%	5.99%

2) 准确度

分析 1L 水样加标（浓度分别为 50ng/L、200ng/L、500ng/L），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 5。加标浓度为 50 μ g/L、200 μ g/L 和 500 μ g/L 水样基质的回收率分别为 76.0%-102.7%、74.8%-91.4%、78.0%-95.7%，均符合标准加标回收率在 70.0%-130.0% 的水平。

表5 18种目标物和2种替代物水样加标回收率

序号	化合物	加标浓度 (μ g/L)			序号	化合物	加标浓度 (μ g/L)		
		50	200	500			50	200	500
1	PCB28-2',3',5',6'-d4 (SS)	83.0%	84.4%	78.0%	11	PCB-138	79.0%	79.1%	90.5%
2	PCB-28	76.0%	74.8%	84.8%	12	PCB-105	80.5%	77.9%	88.3%
3	PCB-52	81.8%	79.6%	90.7%	13	PCB-153	84.8%	82.3%	83.3%
4	PCB-101	78.8%	77.0%	88.2%	14	PCB-126	87.7%	82.1%	85.2%
5	PCB-81	80.5%	80.0%	92.5%	15	PCB-167	86.3%	82.7%	85.0%
6	PCB-77	79.5%	80.6%	91.8%	16	PCB-156	94.2%	86.1%	87.6%

7	PCB-123	81.3%	78.8%	89.2%	17	PCB-15 7	90.8%	84.1%	87.5%
8	PCB-118	80.5%	78.3%	88.0%	18	PCB-18 0	95.4%	90.5%	91.4%
9	PCB-114-2',3', 5',6'-d4 (SS)	84.5%	81.0%	82.8%	19	PCB-16 9	88.8%	83.1%	86.2%
10	PCB-114	84.1%	78.4%	88.2%	20	PCB-18 9	102.7%	91.4%	95.7%

3) 检出限

方法 HJ 715 建议对 1L 水样进行提取，并浓缩到 1mL 正己烷溶液中。计算的仪器检出限 (20 μ g/L) 可转换为方法检出限 (20ng/L, 1L 样品)。从下表 6 可知，方法检出限范围 1.06ng/L-2.17ng/L，全部物质检出限均符合 HJ 715-2014 标准要求的 1.40ng/L-2.20ng/L。

表6 18种目标物的方法检出限与标准检出限

序号	化合物	方法检出限 (ng/L)	标准要求方法检出限 (ng/L)	序号	化合物	方法检出限 (ng/L)	标准要求方法检出限 (ng/L)
1	PCB-28	1.45	1.80	10	PCB-105	1.79	2.10
2	PCB-52	1.66	1.70	11	PCB-153	1.72	2.10
3	PCB-101	1.30	1.80	12	PCB-126	2.17	2.20
4	PCB-81	1.03	2.20	13	PCB-167	1.37	2.20
5	PCB-77	1.06	2.20	14	PCB-156	1.38	1.40
6	PCB-123	1.54	2.00	15	PCB-157	1.37	2.20
7	PCB-118	1.29	2.10	16	PCB-180	2.00	2.10
8	PCB-114	1.83	2.20	17	PCB-169	1.43	2.20
9	PCB-138	1.07	2.10	18	PCB-189	1.85	2.20

2.5 结论

本文依据标准 HJ 715-2014，采用禾信 GC-MS 1000 分析了水样中多氯联苯。结果显示：18 种多氯联苯目标物和 2 种替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，符合标准要求；加标精密度 RSD 在 4.76%-14.39% 范围，显著优于标准要求的精密度 ($RSD \leq 20\%$)；水样加标回收率在 74.8%-102.7% 范围，符合标准要求水样加标回收率 (70.0%-130.0%)。目标物方法检出限在 1.06 ng/L -2.17 ng/L 范围内，显著优于 HJ 715-2014 标准要求的 1.40 ng/L -2.20 ng/L。上述结果表明禾信 GC-MS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 HJ 715-2014 标准要求。

参考文献

[1] HJ 715-2014 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法