

采用气相色谱-质谱联用仪

分析土壤中多氯联苯

刘鑫顺, 陈旭汉, 赵鹏

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信GCMS 1000按照HJ743-2015方法对实际土壤进行加标回收实验。实验结果表明, 在10ng/mL-500ng/mL的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 r 均大于0.995, 精密程度为0.92%-6.40%, 土壤加标回收率为93.5%-107.0%, 方法检出限在0.031 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -0.251 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 均满足HJ743-2015标准要求。

关键词: 土壤;多氯联苯

多氯联苯由联苯氯化而得, 是一系列化合物, 根据氯原子的取代位置和数量不同, 共有210种化合物, 统称为PCBs。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 743-2015, 使用气相色谱-质谱联用仪检测土壤中的多氯联苯, 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满足土壤中多氯联苯检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

称取10g新鲜土样, 加入无水硫酸钠研磨至流砂状, 全部转移至超声波萃取装置中进行萃取, 萃取后使用氮吹仪浓缩至1.5-2.0mL。将浓缩后的提取液转移至佛罗里柱上, 按照HJ 743-2015中7.4.4.3佛罗里柱净化方法进行净化。使用旋转蒸发器进行浓缩, 加入适量内标中间液, 并定容至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	270°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40°C, 以20°C/min升至230°C, 保持1min, 以5°C/min升至280°C, 保持2min
载气	氦气
柱流量	1mL/min恒流模式
离子源	EI, 70eV
离子源温度	280°C
接口温度	280°C
检测器电压	-1200V
质量采集范围	45-450amu
采集速率	1000amu/s
溶剂延迟	5min
采集模式	SIM
质谱	5-11.9min 离子: 75.0,76.0,186.1,201.0,207.0,209.0,220.0,244.0,254.0,256.1, 258.0,290.0,292.0,326.0,327.9 驻留时间: 34ms
	11.9-13.7min 离子: 220.0,220.1,253.9,254.0,290.0,292.0,325.9,326.0,327.9,328 .0,359.9,362.0 驻留时间: 34ms
	13.7-15.8min 离子: 256.0,289.9,290.0,323.8,326.0,327.9,359.8,359.9,361.8,361 .9,393.8,395.8 驻留时间: 34ms
	15.8-22.5min 离子: 289.9,324.0,359.9,381.9,394.0,395.9 驻留时间: 67ms

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过进样1μL50mg/L十氟三苯基磷(DFTPP)的己烷溶液,得到DFTPP质谱图,对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1, DFTPP各离子丰度比均符合HJ 743-2015标准要求。

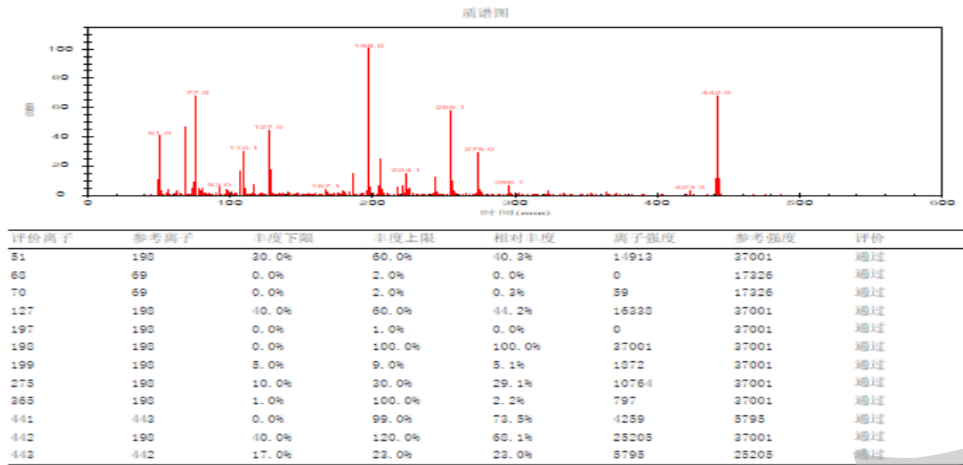


图1 DFTPP性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，目标化合物的出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

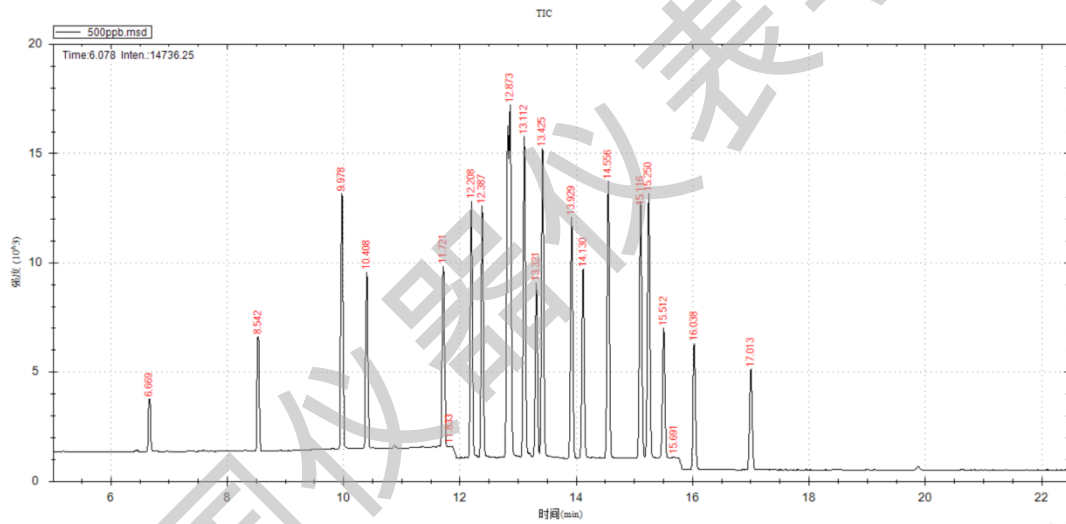


图2 HJ743-2015土壤加标实验总离子流图 (500ng/mL)

表2 PCBs化合物、替代物和内标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	1-溴-2-硝基苯 (内标)	577-19-5	6.668	75.0	201.0、76.0
2	四氯间二甲苯 (替代物)	877-09-8	8.540	207.0	209.0、244.0
3	2,4,4'-三氯联苯*	7012-37-5	9.977	256.1	258.0、186.1
4	2,2',5,5'-四氯联苯*	35693-99-3	10.406	292.0	290.0、220.0
5	2,2',4,5,5'-五氯联苯*	37680-73-2	11.720	326.0	327.9、254.0
6	3,4,4',5-四氯联苯	70362-50-4	12.207	292.0	290.0、220.0
7	3,3',4,4'-四氯联苯	32598-13-3	12.386	292.0	290.0、220.1
8	2',3,4,4',5-五氯联苯	65510-44-3	12.829	325.9	328.0、253.9
9	2,3,4,4',5-五氯联苯**	31508-00-6	12.870	326.0	328.0、253.9
10	2,3,4,4',5-五氯联苯	74472-37-0	13.111	326.0	327.9、254.0

11	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯*	35065-27-1	13.320	359.9	363.0、290.0
12	2,3,3',4,4'-五氯联苯	32598-14-4	13.425	325.9	327.9、254.0
13	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯*	35065-28-2	13.926	359.8	290.0、361.9
14	3,3',4,4',5-五氯联苯	57465-28-8	14.122	326.0	327.9、256.0
15	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	52663-72-6	14.554	359.9	361.9、290.0
16	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	38380-08-4	15.110	359.9	361.8、290.0
17	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	69782-90-7	15.248	359.9	361.9、289.9
18	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯*	35065-29-3	15.511	395.8	393.8、323.8
19	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	32774-12-6	16.029	359.9	361.9、289.9
20	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	39635-31-9	17.004	394.0	395.9、324.0

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 10ng/mL、20ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL，内标浓度为 200ng/mL 的混合标准曲线溶液进行分析。18 种多氯联苯化合物的线性相关系数 r 均大于 0.995，满足标准的要求。

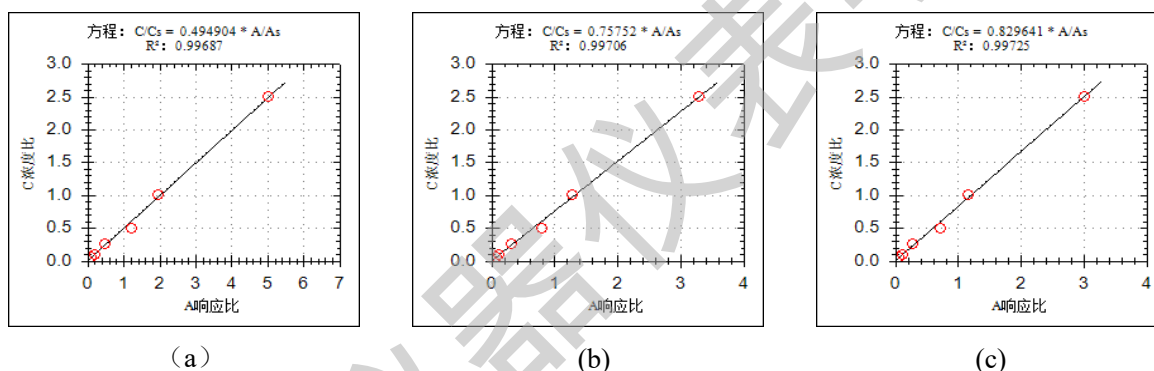


图3 三种代表性物质标准曲线图:(a)2,4,4'-三氯联苯*,(b)2,2',5,5'-四氯联苯*,(c)2,2',4,5,5'-五氯联苯*

表3 19种多氯联苯化合物、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	序号	化合物	线性相关系数 r	序号	化合物	线性相关系数 r
1	四氯间二甲苯(替代物)	0.9966	3			8	2,3',4,4',5-五氯联苯**	0.99800
2	2,4,4'-三氯联苯*	0.9967	8			9	2,3,4,4',5-五氯联苯	0.99799
3	2,2',5,5'-四氯联苯*	0.9970	6			1	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯*	0.99740
4	2,2',4,5,5'-五氯联苯*	0.9972	5			1	2,3,3',4,4'-五氯联苯	0.99773
5	3,4,4',5-四氯联苯	0.9979	0			1	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯*	0.99674
6	3,3',4,4'-四氯联苯	0.9964	5			1	3,3',4,4',5-五氯联苯	0.99782
						15	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	0.99753
						16	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	0.99784
						17	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯*	0.99793
						18	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	0.99761
						19	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	0.99763

7	2',3,4,4',5-五 氯联苯	0.9990	1	2,3',4,4',5,5'-六 氯联苯	0.99711
		1	4		

2.4 实际土壤加标回收实验

1) 精密度

分别对实际土壤进行加标浓度为 20ng/mL、100ng/mL 和 500ng/mL 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 20ng/mL 的目标物的相对标准偏差(RSD) 在 1.03%-4.03%范围内，浓度为 100ng/mL 和 500ng/mL 时，RSD 分别在 2.59%-6.40%和 0.92%-2.28%范围内，实验结果显著优于标准要求的精密度 (RSD 小于 30.00%)。

表4 19种多氯联苯化合物、替代物的实际土壤加标精密度

序号	化合物	加标浓度 (ng/mL)			序号	化合物	加标浓度 (ng/mL)		
		20	100	500			20	100	500
1	四氯间二甲 苯 (替代物)	1.37%	4.12%	1.55%	11	2,3,3',4,4'-五 氯联苯	2.39%	6.40%	1.17%
2	2,4,4'-三氯 联苯*	2.44%	3.62%	1.57%	12	2,2',3,4,4',5'- 六氯联苯*	4.03%	3.19%	1.38%
3	2,2',5,5'-四氯 联苯*	2.13%	4.42%	1.20%	13	3,3',4,4',5-五 氯联苯	2.90%	3.31%	1.32%
4	2,2',4,5,5'-五 氯联苯*	3.17%	4.05%	1.63%	14	2,3',4,4',5,5'- 六氯联苯	2.94%	2.59%	1.19%
5	3,4,4',5-四氯 联苯	1.60%	3.95%	0.99%	15	2,3,3',4,4',5- 六氯联苯	2.40%	2.86%	1.13%
6	3,3',4,4'-四氯 联苯	1.03%	4.07%	1.77%	16	2,3,3',4,4',5'- 六氯联苯	3.24%	3.68%	0.92%
7	2',3,4,4',5-五 氯联苯	1.77%	4.35%	1.72%	17	2,2',3,4,4',5,5'- 七氯联苯*	2.95%	3.62%	1.21%
8	2,3',4,4',5-五 氯联苯**	1.54%	3.52%	2.28%	18	3,3',4,4',5,5'- 六氯联苯	2.62%	3.11%	1.22%
9	2,3,4,4',5-五 氯联苯	3.41%	2.96%	1.27%	19	2,3,3',4,4',5,5'- 七氯联苯	1.19%	3.50%	1.09%
10	2,2',4,4',5,5'- 六氯联苯*	3.49%	3.02%	1.34%					

2) 准确度

分析 10g 土壤样品加标 (浓度分别为 2.0μg/kg、10.0μg/kg、50.0μg/kg)，对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 5。加标浓度为 20ng/mL、100ng/mL 和 500ng/mL 土壤基质的回收率分别为 93.5%-106.0%、98.0%-107.0%、95.2%-104.2%，均符合标准加标回收率在 60.0%-130.0%的水平。

表5 19种多氯联苯化合物、替代物实际土壤加标回收率

序号	化合物	加标浓度 (ng/mL)			序号	化合物	加标浓度 (ng/mL)		
		20	100	500			20	100	500
1	四氯间二甲苯 (替代物)	99.3%	99.9%	98.7%	11	2,3,3',4,4'-五氯联苯	100.0%	104.0%	100.2%
2	2,4,4'-三氯联苯*	95.0%	98.0%	96.4%	12	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯*	100.5%	101.0%	97.8%
3	2,2',5,5'-四氯联苯*	97.0%	98.8%	95.2%	13	3,3',4,4',5'-五氯联苯	103.5%	105.0%	102.2%
4	2,2',4,5,5'-五氯联苯*	100.0%	100.0%	97.0%	14	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	98.0%	101.0%	98.0%
5	3,4,4',5-四氯联苯	98.0%	101.0%	99.6%	15	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	102.0%	104.0%	100.2%
6	3,3',4,4'-四氯联苯	99.5%	101.0%	100.0%	16	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	97.5%	102.0%	99.2%
7	2',3,4,4',5-五氯联苯	106.0%	107.0%	104.2%	17	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯*	95.5%	98.9%	94.2%
8	2,3'4,4',5-五氯联苯**	93.5%	99.1%	95.6%	18	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	98.5%	104.0%	100.2%
9	2,3,4,4',5-五氯联苯	97.5%	102.0%	99.6%	19	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	101.0%	105.0%	100.4%
10	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯*	99.5%	100.0%	97.2%					

3) 检出限

方法 HJ 743 建议对 10.00 g 土壤进行提取，并浓缩到 1mL 丙酮-正己烷混合溶液中。计算的仪器检出限 (10ng/mL) 可转换为方法检出限 (1 μ g/kg, 10 g 样品)。从下表 6 可知，方法检出限范围 0.031 μ g/kg-0.251 μ g/kg，全部物质检出限均优于 HJ 743-2015 标准要求的 0.400 μ g/kg-0.600 μ g/kg。

表6 19种多氯联苯化合物方法检出限信息表

序号	化合物	方法检出限 (μ g/kg)	序号	化合物	方法检出限 (μ g/kg)	序号	化合物	方法检出限 (μ g/kg)
1	2,4,4'-三氯联苯*	0.195	7	2,3'4,4',5-五氯联苯**	0.031	13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	0.098
2	2,2',5,5'-四氯联苯*	0.168	8	2,3,4,4',5-五氯联苯	0.104	14	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	0.067
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯*	0.152	9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯*	0.251	15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	0.125
4	3,4,4',5-四氯联苯	0.127	10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	0.079	16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯	0.148

5	3,3',4,4'-四 氯联苯	0.139	11	2,2',3,4,4',5' -六氯联苯*	0.201	17	联苯* 3,3',4,4',5, 5'-六氯联 苯	0.109
6	2',3,4,4',5- 五氯联苯	0.045	12	3,3',4,4',5- 五氯联苯	0.152	18	2,3,3',4,4', 5,5'-七氯 联苯	0.192

2.5 结论

本文依据标准 HJ 743-2015, 采用禾信 GC-MS 1000 分析了实际土壤中多氯联苯化合物。实验结果: 18 种多氯联苯化合物的线性相关系数 r 均大于 0.995, 符合标准要求; 加标精密度 RSD 在 0.92%-6.40% 范围, 显著优于标准要求的精密度 RSD (小于 30.00%); 土壤基质加标回收率在 93.5%-107.0% 范围, 符合标准平均土壤加标回收率水平 (60.0%-130.0%)。目标物方法检出限在 0.031 mg/kg-0.251 mg/kg 范围内, 显著优于 HJ 743-2015 标准要求的 0.400 mg/kg-0.600 mg/kg。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 HJ743-2015 标准要求。

参考文献

[1] HJ 743-2015 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法