

全自动固相萃取 - GC - MS/MS 法测定水中多氯联苯

张付海, 胡雅琴, 田丙正, 赵彬, 张敏*
(安徽省环境监测中心站, 安徽 合肥 230071)

摘要:采用全自动固相萃取 - 气相色谱/三重四极杆串联质谱法(SPE - GC - MS/MS)分析水中 7 种指示性多氯联苯,通过优化测定条件,使 PCBs 在 0.100 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,方法检出限为 0.07 ng/L ~ 0.1 ng/L,回收率为 72.1% ~ 102%,RSD 为 5.8% ~ 12.9%。将该方法用于实际水样测定,结果城市污水处理厂的出水中 PCBs 检出率较高,而废旧电容器封存点周边地表水易受到 PCBs 的污染。

关键词:多氯联苯;固相萃取;气相色谱 - 串联质谱法;水质

中图分类号: O657.63 文献标志码: B 文章编号: 1006 - 2009(2019)04 - 0049 - 04

Determination of PCBs in Water by Auto Solid Phase Extraction - Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

ZHANG Fu-hai, HU Ya-qin, TIAN Bing-zheng, ZHAO Bin, ZHANG Min*
(Anhui Environmental Monitoring Center, Hefei, Anhui 230071, China)

Abstract: A method of auto solid-phase extraction-gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry was developed for determining seven indicative polychlorinated biphenyls (PCBs) in water. By optimizing the determination conditions, the method had good linearity in the range of 0.100 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$. The method detection limit, the recoveries and the relative standard deviation ranged from 0.07 ng/L to 0.1 ng/L, 72.1% to 102% and 5.8% to 12.9%, respectively. The method was applied to practical water samples. The results showed that the detection rate of PCBs in the effluent of a municipal wastewater treatment plant was high. The surface water around the storage site of waste capacitors was vulnerable to PCBs pollution.

Key words: Polychlorinated biphenyls; Solid phase extraction; GC-MS/MS; Water quality

多氯联苯(PCBs)具有难降解性、生物毒性、生物蓄积性、半挥发性和远距离迁移等持久性有机污染物特有的特点^[1]。目前,PCBs的分析方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱/质谱法(GC-MS)、高分辨气相色谱/高分辨质谱法(HRGC/HRMS)和气相色谱/串联质谱法(GC-MS/MS)等^[2-5]。美国环保署先后颁布了气相色谱法(USEPA 8082A)、气相色谱 - 质谱法(USEPA 8270E)和高分辨气相色谱 - 高分辨质谱(USEPA 1668B)监测水体中 PCBs 的方法^[6-8],我国也发布了《水质 多氯联苯的测定 气相色谱 - 质谱法》(HJ 715—2014)^[9]。HRGC/HRMS 的仪器设备贵、对人员和环境条件要求高,不利于方法的推广,而 GC 和 GC - MS 分析方法灵敏度较低,易产生假

阳性。水中 PCBs 的前处理方法主要有液液萃取和固相萃取(SPE),由于 SPE 具有富集和净化功能,且溶剂消耗少,一次可同时处理多个试样等优点,被广泛使用,可固相萃取产生的背景值较高^[10-11]。

通过优化 GC - MS/MS 各种分析参数和固相萃取条件,建立水中 7 种指示性 PCBs 的全自动固相萃取 - 气相色谱/三重四极杆串联质谱法,采用浓硫酸净化固相萃取后的样品,能明显降低固相萃取产生的背景值。

收稿日期:2018 - 06 - 21;修订日期:2019 - 06 - 15

基金项目:安徽省环保科研基金资助项目(AHHB2015 - 04)

作者简介:张付海(1978—),男,安徽阜南人,高级工程师,博士,主要从事有机污染物分析。

* 通信作者:张敏 E-mail: 1844788807@qq.com

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Bruker 450GC-320MS 型气相色谱-三重四极杆串联质谱仪, DB-5MS (15 m × 250 μm × 0.1 μm) 毛细管色谱柱, 美国 Bruker 公司; AQUA Trace ASPE799 型全自动固相萃取仪, 岛津技迹(上海)商贸有限公司; Waters Sep-Pak C₁₈ 柱和 Waters Oasis HLB 固相萃取小柱, 美国 Waters 公司。

10.0 mg/L 的 7 种 PCBs 标准溶液, 包含 PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-118、PCB-153、PCB-138 和 PCB-180, 10.0 mg/L 的替代物 ¹³C₁₂-PCB-138 标准溶液, 美国 Accustandard 公司; 二氯甲烷、正己烷、甲醇(色谱纯), 浓硫酸(优级纯)。

1.2 样品采集与保存

按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2004) 的相关规定采集样品, 收集于 1 L 或 2 L 的棕色具磨口塞玻璃瓶中, 水样充满样品瓶, 4 °C 下避光保存, 7 d 内完成前处理工作, 14 d 内完成分析工作。

1.3 样品前处理

固相萃取: 固相萃取柱用前先分别以 5 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比为 1:1)、10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化。将水样以 15.0 mL/min 的流量经固相萃取柱富集浓缩, 上样完成后, 继续抽气 10 min 使小柱干燥。用 10 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液洗脱小柱, 收集洗脱液浓缩至近干, 用正己烷定容至 2 mL 待净化。

浓硫酸净化: 将待净化提取液转移至具塞离心管中, 加入 1 mL 浓硫酸, 振荡 2 min, 3 000 r/min 离心 10 min, 取上清液用仪器测定。

1.4 仪器条件

色谱仪条件: 进样体积 1.0 μL, 进样口温度 270 °C, 不分流压力脉冲方式进样; 载气为氦气, 流量为 1.2 mL/min; 柱温箱 50 °C 开始, 15 °C/min 升至 150 °C, 10 °C/min 升至 260 °C 保持 2 min。

质谱条件: 离子源 EI, 70 eV, 离子源温度 260 °C; 传输线温度 280 °C, 歧管温度 40 °C; 碰撞气氩气, 真空度 0.266 Pa, 多反应监测方式(MRM), 扫描范围 10 u, 扫描时间 0.25 s。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件优化

2.1.1 固相萃取柱及填料量

以加标后 7 种 PCBs 为 50 ng/L 的巢湖水为试验水样, 分别考察 Waters Sep-Pak C₁₈ 柱(0.2 g、0.5 g、1.0 g) 和 Waters Oasis HLB 柱(0.2 g、0.5 g、1.0 g) 对水中 7 种 PCBs 的萃取和净化效率。结果表明, 填料质量 ≥ 0.5 g C₁₈ 柱和 0.5 g HLB 柱对 7 种 PCBs 提取率分别为 68% ~ 78% 和 75% ~ 95%, 且 HLB 柱净化后提取液的色谱图背景噪声小, 萃取效果也优于 C₁₈ 柱。这可能是由于 HLB 固相萃取柱以 *N*-乙炔基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物为固定相, 与多数有机溶剂兼容, 稳定性好, 吸附容量更高, 保留能力更强。按照理论, 被萃取的质量不超过柱中填料量的 5% 即可满足分析要求, 然而实际分析中样品成分复杂, 从节省洗脱溶剂和吸附剂等方面考虑, 选择 0.5 g HLB 固相萃取柱。

2.1.2 洗脱溶剂的种类和用量

选择正己烷、二氯甲烷和正己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比为 1:1) 作洗脱溶剂, 分别对 50 ng/L 标准溶液做加标回收试验。结果表明, 对低氯代的 PCBs 来说二氯甲烷的萃取效率比正己烷稍高, 而对于含高氯代的 PCBs 萃取效率差别不大, 只有 PCB-28 回收率低于 65%。可能由于 PCB-28 的水溶性和挥发性较其他 PCBs 高, 故回收率比其他 PCBs 略低。正己烷-二氯甲烷混合溶液所得回收率明显高于单独使用正己烷或二氯甲烷, 各目标物回收率均高于 82%, 故选择正己烷-二氯甲烷混合溶液作洗脱液。

分别使用 5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比为 1:1) 作为洗脱溶剂对 HLB 柱做洗脱试验。结果表明, 洗脱剂用量为 5 mL 时, 各目标物回收率为 48% ~ 68%; 当洗脱剂用量为 10 mL 时, 回收率为 82% ~ 98%, 即可达到较好效果; 再增加洗脱剂用量, 回收率变化不大。故确定用 10 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比为 1:1) 洗脱小柱。

2.1.3 样品的硫酸净化

取 2 mL 10 μg/L 的 7 种 PCBs 混合溶液做浓硫酸净化试验, 结果表明, 当浓硫酸加入量分别为 0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL 时, 对分析结果无影响。经过固相萃取小柱后的空白基体响应很高, 特别是对分子量低的三四氯联苯低浓度影响较大, 通过加体积分数为 50% 的浓硫酸溶液能够有效消除固相萃取空白和水体中的杂质干扰,

且对 PCBs 的分析无影响。

2.2 色谱条件优化

2.2.1 气相色谱柱的选择

PCBs 分子量大, 沸点高, 很难在进样口气化。使用 20 m 以上的色谱柱分离, 需要较高的柱温, 且出峰时间较长, 仪器灵敏度较低。在 30 m DB-5 色谱柱上 7 种 PCBs 单体需在 25 min 以上才能实现所有组分的良好分离, 而在 15 m DB-5 色谱柱上, 7 种 PCBs 单体仅需在 13 min 内即可实现所有组分的良好分离, 且对六氯联苯和七氯联苯的灵敏度有大幅提高。故使用 15 m DB-5 色谱柱可以大幅节省分析时间, 提高分析效率和灵敏度, 在应急监测方面, 能发挥独特的作用。综合考虑色谱柱的使用寿命和三至十氯联苯的分析要求, 选择 15 m 长、250 μm 内径和 0.1 μm 薄液膜耐高温的色谱柱, 可实现快速、同时分析 7 种 PCBs。

2.2.2 气相色谱程序升温条件

样品溶剂的沸点均低于 70 $^{\circ}\text{C}$, 而 PCBs 的沸点均高于 180 $^{\circ}\text{C}$, 当温度低于 PCBs 的沸点时不会出峰。PCBs 集中流出的温度范围为 180 $^{\circ}\text{C}$ ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, 故可将程序升温的初始温度定为 50 $^{\circ}\text{C}$, 再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ 后, 7 种 PCBs 将陆续流

出, 应采用较慢的升温速率, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$ 。根据流出谱图情况, 同时考虑到 DB-5 色谱柱的最高热稳定性是 350 $^{\circ}\text{C}$, 综合 PCBs 的灵敏度、使用寿命、杂质峰全部流出和分析效率等因素, 终温设为 260 $^{\circ}\text{C}$ 保留 2 min, 该升温条件可将样品中的 PCBs 完全分开。

2.2.3 MS/MS 分析离子对的选择

通过对 7 种 PCBs 做一级质谱全扫描分析, 主要的离子碎片为 $[M]^+$ 、 $[M-H]^+$ 和 $[M+H]^+$ 。结合对其他离子碎片的分析, 发现通过碰撞电离后主要发生脱氯反应, 产生最强离子为母离子脱去 2 个 Cl (71), 其次是脱去 1 个 Cl (35.5)、3 个 Cl (106.5) 和 4 个 Cl (142), 根据欧盟 2002/657/EC 指令规定对 GC-MS/MS 选择 2 个母离子各有一个产物离子的确证方法得到 5 个鉴定点的要求^[12]。综合考虑 7 种 PCBs 灵敏度和准确度, 每个化合物选择一两个母离子后, 采用二级质谱的多反应监测模式 (MRM) 扫描, 确定母离子为分子离子, 子离子为母离子脱去 1 个 Cl (35.5)、2 个 Cl (71)、3 个 Cl (106.5) 或 4 个 Cl (142) 优化后的母离子和子离子, 见表 1。

表 1 方法效能验证结果

Table 1 Verification results of method efficiency

化合物	母离子(子离子)质荷比	碰撞电压 Q/eV	回归方程	相关系数	仪器检出限 m/pg	方法检出限 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	
						本方法	标准方法
PCB-28	258 (186, 150)	45, 30	$y = 1.46 \times 10^6 x - 9.07 \times 10^4$	0.999 99	0.004	0.07	1.6
PCB-52	292 (220, 257)	30, 20	$y = 1.12 \times 10^6 x - 3.10 \times 10^4$	0.999 8	0.006	0.08	1.6
PCB-101	326 (254, 291)	25, 15	$y = 1.03 \times 10^6 x - 2.25 \times 10^4$	0.999 8	0.008	0.09	1.6
PCB-118	326 (184, 254)	50, 30	$y = 1.11 \times 10^6 x - 1.22 \times 10^4$	0.999 7	0.008	0.1	1.6
PCB-153	360 (290, 325)	30, 15	$y = 1.02 \times 10^6 x - 5.21 \times 10^4$	0.999 7	0.01	0.1	1.9
PCB-138	360 (290, 325)	30, 15	$y = 8.95 \times 10^5 x - 5.14 \times 10^4$	0.999 7	0.01	0.1	1.6
PCB-180	394 (254, 324)	50, 30	$y = 7.47 \times 10^5 x - 4.32 \times 10^4$	0.999 90	0.015	0.1	1.6

2.3 方法效能验证

配制 0.100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 7 种 PCBs 的混合标准系列, 在 1.4 条件下测定, 以 PCBs 定量离子的峰面积 (y) 对目标物质量浓度 (x) 线性回归, 结果见表 1。上述 7 种 PCBs 的混合标准溶液 (10.0 mg/L) 色谱峰见图 1。

分析 7 个 0.5 ng/L 的低质量浓度样品, 计算其标准偏差 S , 按照公式 $\text{MDL} = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ 计算方法检出限, 其中 n 为 7 时, t 取值为 3.143, 结果

见表 1。由表 1 可知, 方法检出限为 0.07 ng/L ~ 0.1 ng/L , 通过与标准方法《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 715—2014) 比较可知, 标准方法的检出限是本方法的 16 ~ 23 倍, 说明本方法具有较高的灵敏度。

2.4 精密度和准确度

连续分析 7 个 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 PCBs 标准样品, 结果表明 7 种 PCBs 的 RSD 为 0.6% ~ 2.3%, 说明仪器在该操作条件下, 具有较好的重现性。通过分析加标后样品质量浓度为 1 ng/L PCBs 的巢湖水考

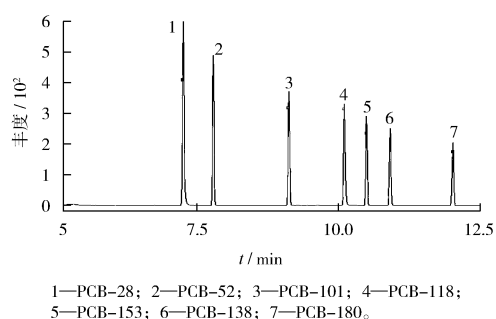


图1 PCBs混合溶液色谱峰

Fig.1 Chromatographic peaks of PCBs mixed solution

察方法精密度,结果表明7种PCBs测定结果的RSD为5.8%~12.9%,加标回收率为72.1%~102%。采用替代物 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-138和7种PCBs

进行0.5 ng/L、5.0 ng/L和20 ng/L 3个质量浓度水平的基体加标试验考察方法准确度,结果表明替代物 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-138和7种PCBs水样加标回收率分别为75.1%~85.9%和65.2%~103%,说明上述方法有较高的准确度和精密度。

2.5 实际水样测定

用上述方法对采集的安徽省北部地区3个城市污水处理厂的出水(废水)、3个废旧电容器封存点周边的地表水(地表水)及3个地下水进行PCBs测定,结果见表2。由表2可知,城市废水中PCBs的检出率很高,PCBs的检出质量浓度在—~1.4 ng/L之间,废旧电容器封存点周边的地表水容易受到PCBs的污染,PCB-28检出值最高达240 ng/L,地下水中未检出PCBs。

表2 实际水样中7种PCBs的分析结果

Table 2 Results of 7 PCBs in practical water samples

化合物	废水				地表水		地下水		
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
PCB-28	0.39	—	0.24	240	0.23	0.15	—	—	—
PCB-52	0.62	—	0.25	95	0.62	0.11	—	—	—
PCB-101	0.31	0.24	0.33	15	0.12	—	—	—	—
PCB-118	0.5	0.5	0.3	16	—	—	—	—	—
PCB-153	0.6	0.5	0.9	20	—	—	—	—	—
PCB-138	0.8	0.6	1.3	40	0.3	—	—	—	—
PCB-180	1.0	0.7	1.4	15	—	—	—	—	—

3 结语

采用全自动固相萃取-浓硫酸净化-GC-MS/MS分析水中7种指示性PCBs,前处理利用浓硫酸纯化固相萃取后的样品,能显著降低固相萃取产生的背景值,且有机溶剂用量少、耗时短和操作简便;仪器分析采用串联质谱多反应监测模式分析,增强了定性分析的准确性,并显著提高了定量分析的灵敏性,可用于实际地表水、地下水和废水中7种PCBs的测定。

[参考文献]

- [1] JOSÉ L D, ANA B. Levels of PCDD/PCDFs and PCBs in edible marine species and human intake: A literature review [J]. *Environment International*, 2007, 33(3): 397-405.
- [2] 高翔云, 杨敏娜, 刘秋香. 气相色谱-质谱法测定沉积物中的有机氯和多氯联苯 [J]. *环境监测管理与技术*, 2015, 27(3): 48-51.
- [3] 朱文萍, 吕康乐, 陈迪云. 三重串联四极杆气相质谱联用仪测定饮用水源地水体中的多氯联苯 [J]. *中国环境监测*, 2012, 28(2): 61-64.
- [4] 刘金巍, 王磊, 安彩秀, 等. 固相萃取-气相色谱法测定饮用

水中的多氯联苯 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(5): 611-616.

- [5] 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.
- [6] USEPA. USEPA 8082A. Polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography [S]. Washington D. C.: USEPA, 2007.
- [7] USEPA. USEPA 8270E. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. Washington D. C.: USEPA, 2017.
- [8] USEPA. USEPA 1668B. Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS [S]. Washington D. C.: USEPA, 2008.
- [9] 环境保护部. HJ 715—2014 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法 [S]. 北京: 环境科学出版社, 2014.
- [10] 董军, 武法伟, 刘文, 等. 不同前处理方法对GC-MS法测定水中多种SVOC效率的影响 [J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(6): 50-53.
- [11] 郭敏, 吴文铸, 宋宁慧, 等. 固相萃取-GC-MS法测定水中持久性有机污染物 [J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(2): 41-45.
- [12] European Community. Council directive. concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results [S]. Brussels: Official Journal of the European Communities, 2002.