

# 全自动固相萃取 - 气相色谱 / 串联质谱法 测定沉积物中的多氯联苯

陈秋兰<sup>\*1</sup>, 孙广大<sup>2</sup>, 陈茜茜<sup>3</sup>, 游明华<sup>3</sup>

(1. 泉州市环境监测站, 泉州 362000; 2. 厦门南方海洋经济发展有限公司, 厦门 361000; 3. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102)

**摘要:** 建立了全自动固相萃取 - 三重四级杆串联质谱同时测定沉积物中 27 种多氯联苯的分析方法。样品经 1:1 (体积比) 丙酮正己烷超声提取后经全自动固相萃取仪净化, 采用气相色谱 / 三重四级杆串联质谱在多反映监测模式 (MRM) 下进行测定。在 MRM 模式下用两对离子对对多氯联苯进行分析, 对母离子进行了碰撞能优化; 27 种多氯联苯的线性范围为 2 ~ 200  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 线性的相关系数 ( $r^2$ ) > 0.9945, 方法检出限在 0.023 ~ 0.060  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 加标回收率为 84.0% ~ 118% 相对标准偏差 < 6.5%。

**关键词:** 全自动固相萃取; 气相色谱 / 串联质谱; 沉积物; 多氯联苯

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2017)09-1062-05

## Determination of polychlorinated biphenyls in sediment by automatic solid phase extraction and chromatography coupled with triple quadrupole tandem mass spectrometry

CHEN Qiu-lan<sup>\*1</sup>, SUN Guang-da<sup>2</sup>, CHEN Xi-xi<sup>3</sup> and YOU Ming-hua<sup>3</sup> (1. Quanzhou Environmental Monitoring Station, Quanzhou 362000; 2. Xiamen Southern Ocean Economic Development Co., LTD, Xiamen 361000; 3. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102)

**Abstract:** An analytical method was established for simultaneous determination of 27 polychlorinated Biphenyls (PCBs) residues in sediment by automatic solid phase extraction and gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry (GC/MS/MS). The samples were extracted with acetone hexane, cleaned up by automatic solid phase extractor, then analyzed by GC/MS/MS using multiple reaction monitoring (MRM) mode. As the results showed, 27 PCBs were analyzed in the MRM mode using two pairs of ions. The collision energy of the parent ion was optimized. The liner range of 27 PCBs were all larger than 0.9945, the method detection limits (MDLs) were form 0.023  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 0.060  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the average recovery rate were in the range of 84.0% ~ 118% and the RSD were less than 6.5%. The method was proved to be highly automated, simple, selective with good reproducibility and it can be suitable for the trace analysis of PCBs in sediment.

**Keywords:** Auto-solid-phase extraction (Auto-SPE); GC-MS/MS; Sediment; PCBs

多氯联苯 (PCBs) 是联苯苯环上的氢被氯取代的而形成的多氯化合物, 对生物体有积蓄性毒害作用的一类持久性有机污染物。PCBs 可通过工业废物的排放、密封存放点渗漏、航运、废旧设施非法处

置、含 PCBs 的垃圾焚烧大气通过干湿沉降等途径进入水环境。进入水环境中的 PCBs, 大部分都吸附于在悬浮物物质上, 最终在重力沉降等物理化学作用下最终富集到沉积物中。大量文献也显示,

收稿日期: 2017-02-07

基金项目: 厦门南方海洋研究中心海洋生态环境监测和水产品检测服务平台项目基金 (14PFW72NF36) 资助

E-mail: 190715332@qq.com

PCBs 在河流、河口、湖泊及海域沉积物中普遍存在。

PCBs 的分析多采用气相色谱法 (GC-ECD)<sup>[1]</sup>、气相色谱-质谱法 (GC-MS)<sup>[2,3]</sup>。然而 GC-ECD 不能对具有相同色谱保留行为 (如 PCB77 和 PCB110) 的作出判断<sup>[4]</sup>, 气相色谱不适合复杂基体样品的测定; 一级质谱测定样品时可能出现假阳性和假阴性结果, 并且无法克服样品基质干扰严重时一级质谱无法定量的困难<sup>[5]</sup>。由于沉积物的复杂性, 沉积物萃取液中除了待测物质外, 还含有多种共萃取的类脂物质或其他物质。这些共萃物的存在会影响待测物质的准确定量, 甚至因杂质玷污而造成仪器检测器的损坏<sup>[6]</sup>。因此, 净化技术是 PCBs 检测分析中的关键步骤。常用的净化技术方法, 像液-液萃取净化技术 (LLE 技术, 如酸处理法)、固相萃取净化技术 (SPE 技术) 等, 处理的时间较长, 同时也加大了有机溶剂和试剂对操作者的毒性。

为了解决一级质谱测定样品可能出现的问题, 以及标准方法中提取 PCBs 出现的预处理时间较长, 有机溶剂对操作者的毒害较大等问题。本文通过优化样品前处理及仪器分析条件, 建立了沉积物中多种 PCBs 的 GC-MS/MS 测定方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

EXTRA 型号自动固相萃取仪 (上海屹尧仪器科技发展有限公司); Trace 1310 - TSQ 8000 Triple Quadrupole MS 型气相色谱-三重四级杆串联质谱联用仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司), 50 m × 0.25 mm × 0.25 μm DB-5MS 石英毛细管柱 (美国 Agilent Technologies); Florisil 固相萃取柱 (1000 mg/L, 上海安谱公司) 实验中所

用玻璃器皿使用前均经 450℃ 高温灼烧 4 h 后冷却备用。

溶剂丙酮、正己烷 (色谱纯); 无水硫酸钠 (AR, 450℃ 烘焙 4 h); 铜粉 (美国 TEDIA 公司 AR, 用 50% 盐酸洗净, 再用纯水洗去残留酸, 最后用丙酮清洗, 氮气吹干, 保存于正己烷中)。用于方法建立的沉积物: 将沉积物样品置于离心机中以 4000r/min 的速度离心 10 min, 弃去上清液, 下层沉积物装入聚乙烯离心管中密封, 在 -4℃ 冰箱中保存备用。

27 种 PCBs 的标准品 (纯度 > 95.0%, 德国奥格斯堡公司), 取适量的标准品配制成 100 μg/mL 储备液, -20℃ 以下保存。使用时, 用正己烷稀释成 1 μg/mL PCBs 标准工作液。分别取一定体积的标准使用液, 用正己烷配制成质量浓度分别为 2, 10, 20, 50, 100, 200 μg/L。

### 1.2 前处理方法

称取沉积物样品 5.00g 置于 80 mL 离心管中, 加入 5g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、2g 铜粉混匀, 加入一定量的目标物, 为了使目标物充分吸附于沉积物上达到一个自然吸附的过程, 静置 24 h。加入 20 mL 1:1 (体积比) 丙酮-正己烷, 振荡混匀, 超声辅助萃取 10 min 后以 4000r/min 的速度离心分离 10 min, 取上清液于 100 mL 梨形瓶中, 残留物加入 20 mL 1:1 (体积比) 丙酮-正己烷, 重复萃取 1 次, 合并萃取液, 在 40℃ 水浴中旋转蒸发浓缩并转溶至 5 mL 正己烷中, 待净化。净化由 EXTRA 自动固相萃取系统完成。全自动固相萃取操作参数及流程见表 1。将收集到的洗脱液在 30℃ 水浴中小流量氮气吹脱浓缩到约 1 mL, 然后用约 5~10 mL 正己烷溶剂洗涤吹脱管壁, 再用小流量氮气浓缩至体积约为 0.4 mL, 最后用正己烷定容至 1.0 mL 待仪器进样分析。

表 1 全自动固相萃取仪净化程序

Table 1 Extra automated SPE purification procedure

Operation	Solvent	Volume /mL	Pump flow rate v/ (mL/min)	Purge flow rate v/ (mL/min)
Probe rinsing	Hexane	10	120	120
Condition 1	Hexane	3	20	0.5
Condition 2	Hexane	5	20	1
Load	Extract	5.5	10	0.8
Probe rinsing	Hexane	5	20	2
Rinse & collect	1:9 (V/V) actone - hexane	2	20	0.5
Elution & collect	1:9 (V/V) actone - hexane	10	20	1

### 1.3 检测条件

色谱检测条件: 载气为高纯 He, 恒流模式, 流速 1.2 mL/min; 进样口温度为 260°C; 不分流进样, 进样量 2.0 μL; 柱箱升温程序: 初始温度 80°C, 保持 2 min; 10°C/min 升至 220°C, 保持 2 min; 再以 10°C/min 升至 280°C, 保持 2 min; 最后 10°C/min

升至 300°C, 保持 15 min; 整个程序共 43 min。

串联质谱检测条件: 电离源为电子轰击电离源 (EI), 离子源温度为 300°C; 传输线温度 300°C; 发射电流 50 μA; 碰撞气为高纯氦气; 采用选择反应检测模式 (SRM); 质谱 MRM 采集参数、碰撞能及目标物的其他相关质谱条件见表 2。

表 2 目标物的串联质谱检测条件

Table 2 Tandem MS parameters for the determination of target PCBs

Compounds	Purity of standards	Retention time	Quantitative ions	Qualitative ions	CE
	w / %				
PCB 8	99.0	17.14	222.0→152.0	223.9→151.9	24/26
PCB 18	98.5	18.26	257.9→186.0	257.9→223.0	42/32
PCB 28	96.5	19.59	257.8→186.0	257.8→188.0	26/26
PCB 52	99.0	20.46	291.8→256.9	291.8→222.0	28/12
PCB 44	99.8	20.97	291.9→222.0	291.9→256.9	26/26
PCB 66	99.0	22.06	291.9→221.9	291.9→219.9	24/26
PCB 101	99.0	22.60	325.8→255.9	325.8→290.8	28/14
PCB 81	99.5	23.28	291.9→220.0	291.9→221.9	24/30
PCB 77	99.8	23.51	291.8→220.0	291.8→222.0	24/26
PCB 123	99.0	23.96	325.8→255.9	325.8→253.9	28/28
PCB 118	99.5	24.05	325.8→255.9	325.8→253.9	26/28
PCB 114	99.0	24.29	325.8→253.9	325.8→255.9	26/28
PCB 153	99.0	24.51	359.7→289.8	359.7→324.8	30/16
PCB 105	97.0	24.64	325.9→255.9	325.9→253.9	26/30
PCB 138	98.5	25.17	359.8→289.8	359.8→324.8	26/12
PCB 126	99.0	25.46	325.8→255.8	325.8→253.9	28/30
PCB 187	98.8	25.53	395.7→360.8	395.7→323.8	14/32
PCB 128	99.0	25.90	359.8→289.8	359.8→287.7	30/30
PCB 167	98.5	25.90	359.8→289.8	359.8→287.8	28/26
PCB 156	99.0	26.53	359.8→289.8	359.8→287.9	26/32
PCB 157	98.5	26.97	359.8→289.8	359.8→287.9	26/32
PCB 180	99.5	27.63	395.8→325.7	395.8→323.8	28/30
PCB 169	99.0	27.79	359.8→289.8	359.8→287.8	26/30
PCB 170	99.0	28.56	395.7→325.7	395.7→360.8	28/14
PCB 189	99.0	28.91	395.7→325.8	395.7→323.8	28/30
PCB 206	99.5	30.52	463.6→393.6	463.6→428.7	30/14
PCB 195	99.0	30.53	429.7→359.7	429.7→394.8	28/14

## 2 结果与讨论

采用气相色谱 - 三种四级杆串联质谱同时测定沉积物中 27 种 PCBs, 实验选择 MRM 下的两个离子对对 PCBs 进行分析, 一个用于定性分析, 一个用对定量分析。为了获得最佳的色谱 - 串联质谱条件和保证 PCBs 定性定量的准确性。通过对色谱及对 PCBs 的母离子、子离子、碰撞能等一系列质谱参数进行优化。通过子离子二级扫描优化碰撞能确定 PCBs 的 SRM 质谱条件, 母离子、子离子和碰撞能 (eV) 见表 2。确定在 1.3 节色谱条件

下 27 种 PCBs 的分离效果、峰形、耗用时间等综合情况均较为理想。

### 2.1 前处理方法

本实验用超声波辅助萃取, 在萃取时加入铜粉进行脱硫, 对于其他干扰物质的去除, 本实验采用 U. S. EPA method 8082<sup>[2]</sup> 和我国标准方法<sup>[3]</sup> 推荐的 Florisil 柱净化方法, 为了实验效率, 配套使用全自动固相萃取装置。沉积物基底加标和未加标经前处理、仪器分析后, 经超声波辅助萃取和 Florisil 柱全自动萃取技术净化后, 沉积物样品中的杂质峰

少,杂质含量低,几乎不存在与27种目标物保留时间相同或极其接近的沉积物基质组分,对目标物的定性及定量干扰小。说明本实验方法可实现沉积物的净化目标。

## 2.2 线性范围、回收率、精密度及检出限

在优化的色谱条件下,将配制好的2~200  $\mu\text{g/L}$ 范围的系列标准溶液进行分析测定,采用MRM(多反应监测)模式,每个目标物选择两个离子对(1个定量、1个定性),外标法定量进行线性回归,各PCBs的线性相关系数( $r^2$ )均不低于0.994,如表3所示。

以沉积物为基底,对该方法的回收率和重现性进行考察验证,分别平行称取6份沉积物,27种

PCBs的加标水平为5,50,100  $\mu\text{g/kg}$ ,按照实验预处理方法处理样品,上机检测,外标法定量。设定6份平行的基底加标样品,按预处理后进行分析,计算6次测定的标准偏差,根据U. S. EPA method 508方法<sup>[7]</sup>  $\text{MDL} = S \times t$ 公式计算方法检出限。

测定结果的相对标准偏差(RSD)和各PCBs的方法检出限(MDLs)见表3。可见,5,50,100  $\mu\text{g/kg}$ 3种水平加标回收率分别为86.2%~108.7%,90.3%~114.3%,89.4%~113.2%,RSD( $n=6$ )分别为2.3%~7.2%,3.2%~6.5%,3.2%~6.7%。方法检出限为0.023~0.060  $\mu\text{g/kg}$ ,回收率和重现性较好,所建立的方法完全适合表层沉积物中PCBs的分析。

表3 标准曲线参数及样品加标回收率

Table 3 Calibration parameters and spiked recoveries of PCBs in samples

Compounds	Linear range $\rho/(\mu\text{g/L})$	$r^2$	Added value						MDL $w/(\mu\text{g/kg})$
			5 $\mu\text{g/kg}$		50 $\mu\text{g/kg}$		100 $\mu\text{g/kg}$		
			Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%	
PCB 8	2~200	0.9948	90.3	5.7	94.7	5.9	98.8	5.4	0.036
PCB 18	2~200	0.9981	94.2	2.3	90.3	4.3	95.9	3.2	0.030
PCB 28	2~200	0.9982	108.7	5.2	102.9	4.9	110.2	4.3	0.031
PCB 52	2~200	0.9975	86.2	6.9	90.5	4.3	93.8	5.3	0.039
PCB 44	2~200	0.9980	94.3	5.8	93.1	5.0	89.3	5.7	0.036
PCB 66	2~200	0.9976	103.2	5.4	107.3	4.3	110.2	5.8	0.042
PCB 101	2~200	0.9972	91.3	6.3	97.6	5.1	98.2	4.9	0.033
PCB 81	2~200	0.9977	97.3	3.8	105.5	4.0	103.8	4.5	0.036
PCB 77	2~200	0.9975	101.7	4.6	114.3	6.5	110.3	5.1	0.041
PCB 123	2~200	0.9957	94.3	5.2	106.2	4.3	95.4	5.9	0.047
PCB 118	2~200	0.9973	106.2	6.0	103.2	4.4	113.2	5.0	0.043
PCB 114	2~200	0.9969	97.2	3.5	100.5	5.0	99.3	5.7	0.043
PCB 153	2~200	0.9973	88.3	5.2	97.7	5.1	95.8	3.4	0.023
PCB 105	2~200	0.9974	103.2	3.7	103.8	3.2	105.3	5.2	0.060
PCB 138	2~200	0.9982	93.5	3.0	91.6	3.3	94.7	4.9	0.034
PCB 126	2~200	0.9976	104.2	4.5	104.3	4.7	98.7	6.0	0.023
PCB 187	2~200	0.9975	93.2	3.4	91.3	3.6	93.2	3.2	0.040
PCB 128	2~200	0.9976	93.8	4.3	93.8	4.0	95.9	4.5	0.042
PCB 167	2~200	0.9978	98.2	6.2	97.1	4.9	94.6	5.3	0.047
PCB 156	2~200	0.9976	106.4	4.5	102.3	6.3	107.2	4.7	0.048
PCB 157	2~200	0.9977	98.3	6.0	105.2	5.7	110.3	6.3	0.045
PCB 180	2~200	0.9969	94.5	4.3	97.2	4.9	97.2	5.0	0.039
PCB 169	2~200	0.9974	105.2	6.0	110.3	4.1	102.9	5.5	0.041
PCB 170	2~200	0.9975	97.8	5.0	99.3	3.9	95.3	5.7	0.047
PCB 189	2~200	0.9979	91.7	6.4	95.5	4.8	96.9	4.8	0.038
PCB 206	2~200	0.9986	97.2	5.1	94.6	4.3	97.2	4.9	0.038
PCB 195	2~200	0.9981	91.2	7.2	93.1	6.5	89.4	6.7	0.052

## 2.3 方法的应用

将所建立的分析方法应用于厦门九龙江河口表层沉积物中 PCBs 残留状况进行检测。结果显

示,有 9 种 PCBs 被检出,检出浓度范围为 0.057 ~ 5.11  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。检出的主要为 4-5 氯的中氯联苯,其它低氯和高氯联苯的含量相对较少。

## 参考文献

- [1] WANG Z Z, XU H Y, WANG W, et al. J Anal Sci, 2014, 30(1): 44  
王珍珍, 许惠英, 王维, 等. 分析科学学报, 2014, 30(1): 44
- [2] EPA Method 8082A. United States Environmental Protection Agency
- [3] HJ 743-2015. Soil and sediment - Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) - Gas chromatography mass spectrometry  
HJ 743-2015. 多氯联苯的测定——气相色谱质谱法
- [4] LI L, HUANG J, CAO X J, et al. Poll Control Tech, 2011, 24(2): 16  
黎莉, 黄晶, 曹旭静, 等. 污染防治技术, 2011, 24(2): 16
- [5] YANG J J, WU S Q, TONG L, et al. J Instrumental Anal, 2011, 30(4): 374  
杨佳佳, 吴淑琪, 佟玲, 等. 分析测试学报, 2011, 30(4): 374
- [6] HE X L, XU T T, ZHANG Y Y, et al. Rock Mineral Anal, 2010, 29(6): 757  
贺行良, 徐婷婷, 张媛媛, 等. 岩矿测试, 2010, 29(6): 757
- [7] EPA Method 508. United States Environmental Protection Agency, 1995

## 欢迎订阅 2018 年《黄金》

传播信息 传递经验 促进创新 服务行业

《黄金》于 1980 年创刊,是黄金行业的综合性科技期刊。主要报道黄金及其相关行业在矿业经济与管理、黄金市场、工业用金、黄金地质、采矿工程、机电与自动控制、选矿与冶炼、安全与环保、分析测试等方面的科研成果和综合评述,以及新理论、新技术、新工艺、新设备、生产管理经验等内容,同时还开辟了信息纵横(国内信息、国外信息)、读编往来等栏目。

《黄金》具有权威性,内容翔实,信息量大,实用性强,覆盖面广,现已遍布黄金、冶金、有色金属、黑色金属、地质矿产、化工、机械、核工业、耐磨、金融及金银饰品等行业。

《黄金》广告合理的价格定位,全方位的优质服务,为客户提供了理想的宣传平台。《黄金》广告现已融入到黄金行业及相关行业的专业学术会议中,是厂矿企业联系的桥梁和纽带,是生产、经营、销售的良师益友。通过《黄金》广告宣传,有助于树立企业形象,创出企业名牌,提高企业知名度,促进产品销售,增加企业效益。

《黄金》为月刊,国际标准连续出版物号 ISSN 1001-1277,中国标准连续出版物号 CN 22-1110/TF,国际期刊 CODEN 码 HANGFV,彩色封面,国际开本(A4),国内外公开发行,国内邮发代号 12-47。国外发行由中国国际图书贸易总公司代理,代号 M3331。全国各地邮局和我社发行部均可订阅。国内每册定价 25.00 元,全年 300.00 元。

地址:吉林省长春市南湖大路 6760 号 黄金杂志社 邮编:130012  
电话:0431-89243511 传真:0431-85511548-3235  
网址:gold.ccgri.com 电子信箱:journal@ccgri.com

欢迎国内外新老朋友订阅《黄金》、洽谈《黄金》广告业务!