

文章编号:1004-4116(2021)04-0080-05

气相色谱质谱法测定地表水中的 7种工业多氯联苯

李玉泽,马 亮,王玉功

(甘肃省地矿局第三地勘院,甘肃 兰州 730050)

摘 要:建立以液液萃取—气相色谱质谱法测定地表水中7种工业多氯联苯(Aroclor)总量的方法。采用质谱选择离子模式采集数据,通过比对色谱图定性,选择特征定量峰定量。采用Aroclor 1 016与Aroclor 1 260的混合标准液进行了精密度、准确度、方法检出限与校准曲线实验。实验结果表明:该方法在20 ~ 1 000 ug/L范围内线性关系良好($r^2 \geq 0.999 0$),7种工业多氯联苯的相对标准偏差(RSD)为:3.00% ~ 8.87%,检出限(LOD)为0.008 ug/L,且样品的加标回收率、替代物回收率分别为84.3% ~ 105%、87.2% ~ 112%,该法准确度和精密度均满足分析方法的要求,实现了对地表水中7种工业多氯联苯的准确测定。

关键词:地表水;多氯联苯Aroclor;液液萃取;气相色谱质谱

中图分类号:O 657.7

文献标志码:B

多氯联苯(PCBs)是联苯的氯代产物,根据氯代的数量与位置不同,共有209中单体^[1]。PCB有很好的耐热性、绝缘性、稳定性。长期以来被用作绝缘油、热载体、润滑油以及许多种工业产品(如各种树脂、橡胶)的添加剂。工业中使用的多氯联苯的混合物,多以Aroclor(亚老格尔)作为多氯联苯的商品名称。多氯联苯属于一类致癌物质,容易累积在脂肪组织,造成脑部、牙齿、皮肤及内脏的疾病,并影响神经、生殖及免疫系统^[2-3]。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^[4]。

我国地表水环境质量标准(GB 3838-2002)特定项目中规定了多氯联苯标准限值,要求测定Aroclor系列的总量,包含:Aroclor 1 016、Aroclor 1 221、Aroclor 1 232、Aroclor 1 242、Aroclor 1 248、Aroclor 1 254、Aroclor 1 260 7种。该标准中推荐使用气相色谱,ECD检测器测定多氯联苯,需配备双塔双柱双检测器的气相色谱仪^[5]。ECD检测器色谱图会出现较多干扰峰,存在假阳性,严重干扰定性分析,同时双柱定性过程复杂,分析较为困难。采用质谱仪分析,能减少假阳性发生的可能性,而目前国内利用气质检测地表水中多氯联苯的标准是《水质

多氯联苯的测定 气相色谱—质谱法》(HJ 715-2014),该标准只适用于水质中18种多氯联苯单体的测定,不能用于Aroclor系列的测定。本文采用气相色谱质谱法分析样品,在质谱选择离子模式下对Aroclor系列进行分析测定,利用色谱图与质谱图双重定性,显著地提高了分析的准确度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱—质谱联用仪 Agilent 9000-5977B,色谱柱:HP-5MS(30 m × 250 μm × 0.25 μm)。

Aroclor 1 016、Aroclor 1 221、Aroclor 1 232、Aroclor 1 242、Aroclor 1 248、Aroclor 1 254、Aroclor 1 260标准物质,十氯联苯:O₂Si,200 mg/L;佛罗里硅固相小柱(1 g/6 mL),安捷伦;正己烷、二氯甲烷,色谱纯,默克;硫酸、无水硫酸钠,优级纯,国药。

1.2 试验方法

1.2.1 仪器工作条件

进样口温度:280℃;进样量:1 μL,不分流;载气:氦气(高纯),流速:1 ml/min;Intuvo 流路:跟踪柱

收稿日期:2021-04-14

作者简介:李玉泽(1993~),助理工程师,从事地质实验测试与环境检测,E-mail:18189536204,1414214350@qq.com

表 1 升温程序
Table 1 Temperature increment phase

	速率(℃/min)	值(℃)	保持时间(min)
初始值		100	2
梯度 1	16	180	0
梯度 2	10	290	5

箱。升温程序:见表 1。采集模式:SIM,高分辨率;溶剂延迟:6 min ; 离子源温度:230℃, 四级杆温度:150℃ ;MS 连接件温度:290℃。多氯联苯特征离子见表 2。

表 2 多氯联苯特征离子
Table 2 Characteristic ions of polychlorinated biphenyl

目标化合物	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
一氯联苯	188	152,190
二氯联苯	222	152,224
三氯联苯	256	186,258
四氯联苯	292	220,290
五氯联苯	326	254,328
六氯联苯	360	290,362
七氯联苯	394	324,396
八氯联苯	430	358,428
九氯联苯	464	392,462
十氯联苯(SS)	498	428,500

1. 2. 2 样品采集

样品应收集在 1. 0 L 棕色玻璃样品瓶 (聚四氟乙烯盖)中,水样充满样品瓶,不留气泡。在 4℃ 下避光保存,7 d 内完成萃取,30 d 内完成分析。

1. 2. 3 样品提取

准确量取 1. 0 L 样品,于 2. 0 L 分液漏斗中,用氢氧化钠或盐酸调节 pH 值至 5 ~ 9,加入 30 g 氯化钠,加入 30 mL 二氯甲烷,振荡 5 min 静置分层,收集有机相。重复萃取一次,合并萃取液,萃取液经无水硫酸钠脱水,采用平行浓缩,浓缩至近干,加入 10 mL 正己烷,准备净化。如果样品较为干净,无需净化,可直接定容至 1. 0 mL,上机测定。

1. 2. 4 样品净化

将浓缩后的样品转入 100 mL 分液漏斗,加入 10 mL 浓硫酸,振荡 1 min,静置后放出硫酸层,若硫酸层有颜色,重复上述操作,直至硫酸层无色。向有机相中加入 30 mL 超纯水、2 g 氯化钠,振荡 5 min 静置分层,收集有机相,有机相经无水硫酸钠脱水正己烷经采用平行浓缩,浓缩定容至 1. 0 mL,上机测定。

2 结果与讨论

2. 1 标准曲线绘制

将 Aroclor 1 016 与 Aroclor 1 260 混合配制成 10. 0 mg/L 的混合标准溶液。使用混合标准溶液,配制成 0. 02 mg/L、0. 05 mg/L、0. 10 mg/L、0. 20 mg/L、0. 50 mg/L、1. 00 mg/L 的标准系列,采用择离子模式进行数据采集,绘制曲线。选择 19 个定量峰,各峰线性良好,相关系数 > 0. 999,见表 3。由于各定量峰线性良好,除 Aroclor 1 016 与 Aroclor 1 260 外,其余 5 种 Aroclor 可用 500 ug/L 的标准谱图做单点校正。

表 3 特征定量峰相关参数
Table 3 Parameters of characteristic quantitative peak

物质名称	序号	保留时间 (min)	线性方程	相关系数
Aroclor1016	1	7. 778	$y = 0. 511\ 050 \cdot x - 1. 022\ 782$	0. 999 3
	2	8. 374	$y = 0. 145\ 633 \cdot x + 0. 313\ 364$	0. 999 5
	3	8. 669	$y = 2. 211\ 528 \cdot x - 2. 036\ 074$	0. 999 6
	4	9. 131	$y = 1. 138\ 556 \cdot x - 4. 343\ 372$	0. 999 9
	5	9. 212	$y = 5. 685\ 275 \cdot x - 14. 445\ 83$	0. 999 9
	6	9. 728	$y = 4. 389\ 477 \cdot x - 5. 608\ 208$	0. 999 9
	7	9. 959	$y = 2. 661\ 498 \cdot x - 10. 141\ 29$	0. 999 6
	8	10. 383	$y = 3. 348\ 936 \cdot x - 17. 501\ 51$	0. 999 5
	9	10. 641	$y = 1. 912\ 526 \cdot x - 3. 162\ 113$	0. 999 7
	10	10. 872	$y = 1. 384\ 287 \cdot x - 2. 902274$	0. 999 9
Aroclor1260	11	11. 549	$y = 1. 289\ 467 \cdot x - 0. 934\ 816$	0. 999 7
	12	11. 930	$y = 0. 684\ 765 \cdot x + 4. 288\ 523$	0. 999 4
	13	12. 161	$y = 2. 807\ 403 \cdot x - 2. 721\ 462$	0. 999 8
	14	12. 387	$y = 3. 300\ 007 \cdot x + 2. 449\ 070$	0. 999 6
	15	12. 672	$y = 3. 130\ 409 \cdot x + 3. 494\ 580$	0. 999 8
	16	12. 833	$y = 1. 687\ 491 \cdot x - 0. 318\ 809$	0. 999 8
	17	13. 086	$y = 1. 296\ 382 \cdot x - 0. 509\ 144$	0. 999 6
	18	13. 381	$y = 3. 058\ 447 \cdot x + 1. 427\ 472$	0. 999 8
	19	13. 757	$y = 1. 206\ 272 \cdot x + 1. 213\ 098$	0. 999 8

2. 2 Aroclor 定性、定量分析

实验表明 Aroclor 1 016 与 Aroclor 1 260 两种标准的峰不重合、且包含其他 5 种 Aroclor 的全部峰。因此配置浓度为 500 ug/L 的 Aroclor 1 016 + Aroclor 1 221、Aroclor 1 232、Aroclor 1 242、Aroclor 1 248、Aroclor 1 254、Aroclor 1 260 标准溶液,分别进样,采用选择离子模式进行数据采集,得到 7 种 Aroclor 的标准谱图,见图 1。

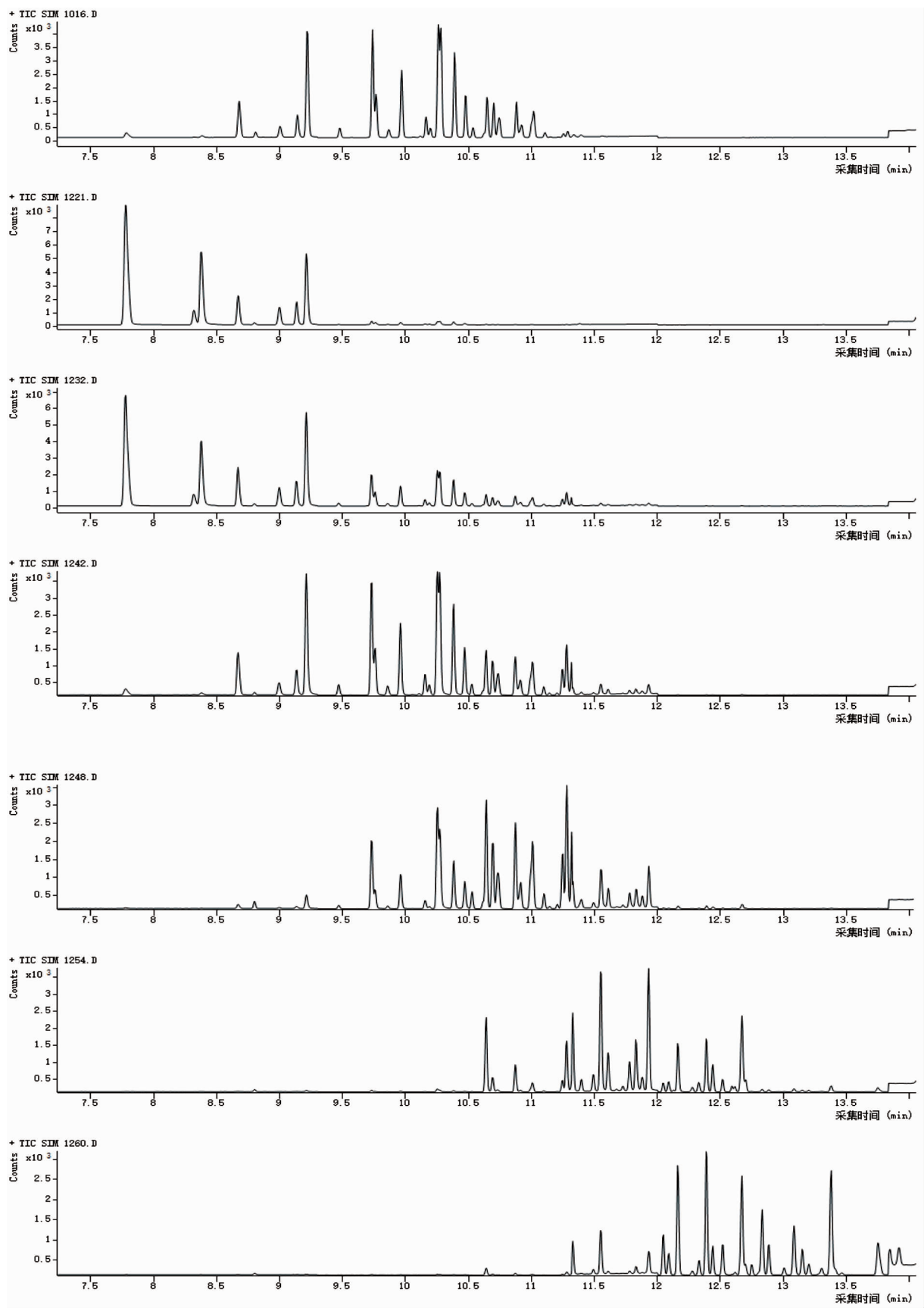


图 1 多氯联苯(Aroclor)标准谱图

Fig. 1 Standard chromatogram of polychlorinated biphenyl (Aroclor)

2. 2. 1 定性分析

根据保留时间与各峰的相对强度,对比实际样品色谱图与 Aroclor 标准谱图,确定样品样品中是否含多氯联苯污染物以及污染类型。如果样品干扰峰较多,比对色谱图难度大,可选用全扫描模式进行数据采集,利用普库进一步定性。

2. 2. 2 定量分析

在每一种 Aroclor 标准选择 3 ~ 5 个响应好、分离度高的峰作为定量峰^[6],定量峰见表 3。外标法定量,以各个定量峰平均结果的作为样品结果。部分样品可能含有两种或两种以上的 Aroclor,可以采用多元线性回归分析 Aroclor 混合标准样品色谱图与实

际样品色谱图,确定 Aroclor 的污染类型^[7]。

2. 3 方法检出限

在实验室空白样品中加入 Aroclor 1 016 与 Aroclor 1 260 的混合标准,使样品浓度为 0. 01 ug/L,平行测定 7 份样品,计算相对偏差,以 3. 143 倍的相对偏差计算检出限,检出限为 0. 008 ug/L,测定下限为 0. 032 ug/L(表 4)。

2. 4 精密度试验及回收试验

以自来水为实际水样,进行 5 次平行加标实验,加入 Aroclor 1 016 与 Aroclor 1 260 的混合标准,加

表 4 多氯联苯方法检出限
Table 4 Detection limits of polychlorinated biphenyl

测定值(ug/L)							相对偏差 (SD)	检出限 (ug/L)	测定下限 (ug/L)
1	2	3	4	5	6	7			
0. 008	0. 013	0. 015	0. 009	0. 009	0. 010	0. 011	0. 0025	0. 008	0. 032

表 5 精密度试验及回收试验
Table 5 Precision and recovery test of the analysis method (n = 5)

加标浓度 (ug/L)	样品结果 (ug/L)	加标回收			替代物回收	
		平均结果(ug/L)	回收率(%)	RSD%	平均结果(ug/L)	回收率(%)
0. 020	ND	0. 019	95. 0	4. 54	0. 192	96. 0
0. 200	ND	0. 193	96. 5	3. 00	0. 187	93. 5
0. 500	ND	0. 463	92. 6	8. 87	0. 193	96. 5

标浓度分别为 0. 020 ug/L、0. 200 ug/L、0. 500 ug/L。每份样品加入替代物十氯联苯标准,使十氯联苯浓度为 0. 200 ug/L。样品未检出多氯联苯(Aroclor),加标回收率、精密度、替代物回收率见表 5。

2002)中特定项目多氯联苯限值 0. 02 ug/L。本方法适用于测定地表水中多氯联苯。

参 考 文 献

[1] 林咸真. 多氯联苯污染现状、管控政策和检测方法研究[D]. 浙江大学,2014

[2] 世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单. 国家食品药品监督管理局[引用日期 2017-12-01]

[3] 王箴. 化工辞典[M]. 北京:化学工业出版社,2010:186

[4] 联合国环境规划署 世界卫生组织. 环境卫生基准—多氯联苯和多氯三联[M]. 北京:中国环境科学出版社,1987:1

[5] 张建军,董铮,王悦. 气相色谱法测定水体中多氯联苯 Aroclor 系列[J]. 北京:环境监控与预警,2013

[6] 李永青,岳建伟. 气相色谱—质谱法测定地表水体中多氯联苯[J]. 中国环境管理干部学院学报,2014,000(004):59-62

[7] 沈斐,李睿,苏晓燕,等.双柱双检测器气相色谱法测定水样中多氯联苯 Aroclor 系列[J].分析科学学报,2013(04):556-560

3 结论

本文针对地表水多氯联苯污染物检测的问题,在气质法测定多氯联苯单体的基础上,建立液液萃取—气相色谱质谱法测定地表水中的工业多氯联苯的分析方法,提高了工业多氯联苯测定的准确度。实验表明,该方法色谱峰分离度好,结果精密度好,加标回收率与替代物回收率高,满足《水质 多氯联苯的测定 气相色谱—质谱法》(HJ 715-2014)中要求;检出限小于地表水环境质量标准 (GB 3838-

DETERMINATION OF SEVEN INDUSTRIAL POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN SURFACE WATER BY GAS CHROMA- TOGRAPHY MASS SPECTROMETRY

LI Yu-ze, MA Liang, WANG Yu-gong

*(The Third Institute of Geology and Mineral Exploration, Gansu Provincial Bureau of Geology and Mineral
Exploration and Development, Lanzhou 730050, China)*

Abstract: A method was established for the determination of total amount of 7 industrial polychlorinated biphenyls (Aroclor) in surface water by gas chromatography-mass spectrometry coupled with liquid-liquid extraction. The selected ion mode of mass spectrometry was used to collect data, and the characteristic quantitative peak was selected for quantitative analysis by comparing the chromatogram qualitatively. The mixed standard solution of aroclor1016 and aroclor 1 260 was used to test the precision, accuracy, detection limit and calibration curve. The results showed that this method provided a wide linearity in the range of 20 ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficient of 0.999 0, The relative standard deviations (RSDs) were 3.0% ~ 8.87% for seven industrial polychlorinated biphenyls. the detection limits were 0.008 $\mu\text{g/L}$, and the sample recovery rate and the recovery rate of substitutes can reach 84.3% ~ 105%, 87.2% ~ 112%, respectively. It was found that the accuracy and precision can meet the requirements for analysis method, which realize the accurate detection of seven industrial polychlorinated biphenyls in surface water.

Key words: surface water; polychlorinated biphenyl; liquid extraction; gas chromatography mass spectrometry