

环境中多氯联苯残留物的色谱/质谱测定——多离子检测定量法*

蒋 可 康致泉 边雅明

(中国科学院环境化学研究所) (中国科学院感光化学研究所)

摘 要

本文仔细研究了一些有机氯农药及PCB的质谱图,找出了抗干扰能力强的特征离子,利用四极质谱计中的计算机控制MID技术,在GC/MS分析时采用“选择离子叠加分析法”准确测定了环境土样中的PCB残留量,本方法可以减少化学前处理步骤,同时测定环境样品中互相干扰的PCB及有机氯农药,具有灵敏度高、可靠性好、抗干扰性强等优点。

一、前 言

工业污染物之一的多氯联苯(简称PCB)在我国主要用作电力电容器的浸渍剂,广泛使用于各变电站及一些冶炼厂,由于电力电容器的损坏、泄漏及管理不当造成了一些局部污染。作为环境监测工作者的职责,我们必须对曾生产过PCB的车间,制造过含PCB电力电容器的工厂及有关变电站附近的土壤进行监测,以便了解污染状况。在先前的报告^[1]中我们已建立了国产商品PCB标准样品填充柱色谱“各峰和”法定量PCB总残留量,但是土壤一般都受到了有机氯农药的污染,它们在色谱柱中的流出时间与PCB的一系列峰保留时间相仿,见图1。定量测定时就会不同程度地受到有机氯农药及其它一些化合物的干扰,因此,用色相色谱定量前必须采用繁琐的化学预处理过程,除去哪些在PCB的色谱峰保留时间范围内出峰的所有干扰化合物,又不造成样品中PCB量的损失或沾染,这种分离有时是很困难的^[2],例如 *p,p'*-DDE 与PCB很难完全分开,给痕量PCB残留物的定量分析带来较大的误差。

J. W. Eichelberger^[3]已经应用四极质谱仪器中的多离子检测技术(MID)直接鉴定河泥提取液中的PCB。我们主要研究了国内常用农药——六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)及其降解产物(DDE、DDD)对PCB测定的干扰,有针对性地选择了一些抗干扰性强的特征离子,这些选择离子流的叠加使我们可以用“各峰和”法直接对土样提取液中的PCB定量,达到了抗干扰、增加可靠性、改善检测灵敏度的效果。我们对两种国产商品PCB标准样品(*1PCB和*2PCB)作出了定量校正曲线。利用MID技术,PCB总量低到 10^{-9} 克时仍可获得很好的定量结果,实测了两个土壤样品中的PCB残留量,取得了良好的结果。

* 感谢环境化学所陈荣荷同志协助配制有关标准溶液。

二、实验操作

1. 试剂

#1PCB 西安化工厂产品 } 由环境化学所分发
 #2PCB 上海三灶农药厂产品 }
 p, p' -DDT, p, p' -DDE, p, p' -DDD, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC (色谱纯), 均为PESTANAL®产品。

以上各标准样品均用正己烷配制成相应浓度的溶液备用。

正己烷(分析纯) 52952部队生产

丙酮(分析纯) 北京酒精厂生产

以上两种溶剂经浓缩500倍后, 在我们仪器灵敏度下检测不到DDT、DDE、DDD、BHC及PCB化合物本底。

2. 土壤样品

西安№1土样于1977年4月取自西安电力电容器厂库房外表层土。

上海№1土样于1980年5月取自上海三灶农药厂PCB车间外表层土。

土样经风干、捣碎、过筛(30目)后称取2克放在索氏提取器中用己烷/丙酮=4/1混合溶液浸泡一夜, 然后提取10小时。提取液可直接注入气相色谱柱定量。

表1 二种国产PCB标准样品的组成

#1PCB		#2PCB	
相对保留值 $R_{DDE}=100$	Wt%	相对保留值 $R_{DDE}=100$	Wt%
#17	1.44		
#22	6.86		
#29	10.11	#28	0.19
#32	7.57		
{#38	31.19	{#39	0.80
{#41		{#41	
#50	8.04	#47	6.33
{#56	13.39	#54	3.29
{#59		#58	2.30
#70	9.25	#70	13.96
{#79	5.68	#84	18.48
{#85		#98	7.56
#98	0.53		
#105	1.38	#104	13.98
		#125	14.36
		#146	10.36
		#172	7.54
		#202	1.84
		{#227	1.13
		{#236	

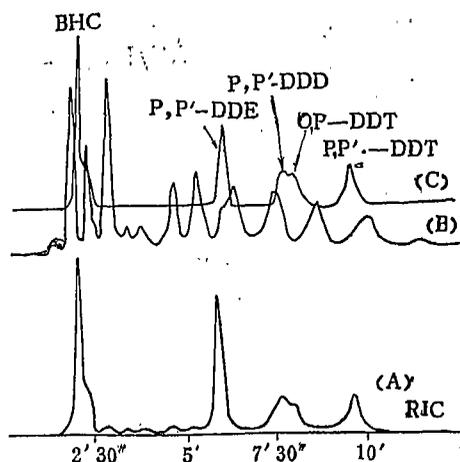


图1 PCB、BHC、DDT、DDE、DDD混合物的GC/MS总离子流(A), 选择离子叠加分析法分别获得“去干扰”的PCB峰形(B), 及一些有机氯农药峰(C)

3. GC/MS条件

美Finnigan 4021型GC/MS/DS联用仪器。玻璃色谱柱：2米×2毫米，5%SE—30Chromosorb W DMCS AW 80/100目；柱温：230°C；汽化室温度：260°C；载气(氮气)流速：20毫升/分；GC/MS接口温度：250°C；电子轰击离子源源温：250°C；电子能量：70电子伏特。

色谱图中各峰相对保留值的标记采用Webb法^[6]；以*p, p'*-DDE为100(从第一个溶剂峰开始算)计算其它各峰的相对保留值。我们选择的色谱条件是为了达到PCB的分离及定量要求，所以对BHC及DDT等化合物的分离是不理想的。

4. PCB残留物的定量计算

采用“各峰和”法，定量PCB残留物，即叠加各色谱峰所含的PCB量作为PCB总量，两种国产PCB标准样品中各色谱峰所含的PCB重量百分比(Wt%)见表1^[6]。

三、实 验 结 果

1. 特征离子的选择

从色谱保留值看，BHC干扰*1PCB中的一些峰，DDT、DDD、DDE主要干扰*2PCB中的一些峰，为了在GC/MS测定中用MID定量，我们研究了它们各自的质谱图，寻找一些能抗干扰的特征离子。

BHC的分子离子簇*m/z*288、290、292在EI(70eV)时相对强度很小；*m/z*181、183、217、219碎片离子是较强的特征离子，又没有受到具有相同色谱保留值的某些PCB峰质谱离子干扰。

DDT的分子离子簇*m/z*352、354、…及DDD的分子离子簇*m/z*318、320、…相对强度都较小，选择作定量检测不适合，较强的碎片离子有*m/z*165、235、237，其中*m/z*165亦为PCB质谱中较强的碎片峰，不能选作特征峰。

DDE有一些较强的特征离子*m/z*316、318、320、246、248，它们都没有受到PCB的干扰。

所以我们选用*m/z*181、183、217、219、235、237、246、248、316、318作为抗PCB干扰的特征离子，这些离子流的叠加可同时定量DDT、DDD、DDE及BHC化合物。

环境中存在的PCB主要是含2—7个氯原子的氯化联苯。二氯联苯的分子离子簇*m/z*222—226，其中*m/z*221、223离子流受BHC严重干扰，*m/z*222离子流受DDE干扰。三氯联苯的分子离子簇为*m/z*256—262，其中*m/z*256—259离子流受BHC的干扰，*m/z*256离子流受DDE的干扰。四氯联苯的分子离子簇*m/z*290—298，其中*m/z*290—293离子流受BHC的干扰。五氯联苯的分子离子簇*m/z*324—332，其中*m/z*324—325离子流受DDE的干扰，六氯联苯的分子离子簇*m/z*358—368，其中*m/z*358—359离子流受DDT干扰。七氯联苯的分子离子簇*m/z*392—404，这些离子流都没有受到BHC、DDT、DDE的干扰。

由于我们采用“各峰和”定量方法，为得到可靠、准确的定量结果，在PCB峰保留时间范围内各选择离子流上任一处都不能出现干扰物的贡献，例如二氯联苯的一些峰和DDE峰的保留值相差很大，我们仍然不能采用*m/z*222离子(它也是DDE所具有的质谱碎片)作为PCB的选择离子流之一去定量PCB。

综上所述,在BHC、DDT、DDE、DDD等有机氯农药的干扰下,用“各峰和”法定量环境中PCB残留量可采用 m/z 224—226, 260—262, 294—298, 326—330, 360—364, 392—396中的一些离子作为特征离子。环境样品的错综复杂性促使我们在实际应用中必须根据具体干扰情况而灵活地取舍。

我们配制了一些PCB和有机氯农药的混合物,在GC/MS测定中用选择离子叠加分析法“去干扰”获得了成功。图1(A)是#1PCB、#2PCB、BHC、DDT、DDE、DDD混合物的总离子流,由于受到有机氯农药的干扰,PCB峰的存在很容易被忽略,采用 m/z 224—226, 260—262, 296—298, 328—330, 360—364, 392—396诸离子流的叠加得到了非常清晰的PCB峰形(见图1(B)),由 m/z 181—183, 217—219, 235—237, 246—248, 316—318叠加离子流得到了去除PCB干扰的BHC、DDE、DDT、DDD各峰(见图1(C))。

2. 定量校正曲线及检测灵敏度

用MID采样方式测出了标样#1PCB的定量线性校正曲线,见图2。2—6毫微克的#1PCB能得到完整的供定量用的一组#1PCB总离子流峰形。

图3是连续扫描得到的#2PCB各峰线性校正曲线。当用MID采样时灵敏度可得到

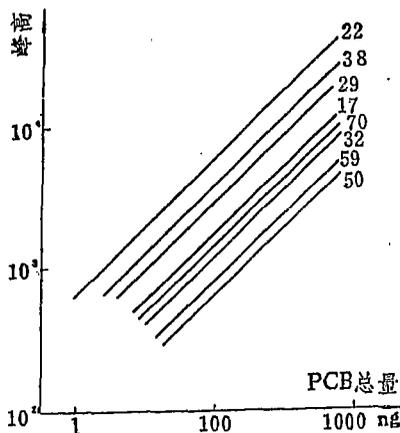


图2 #1PCB标样的定量校正曲线(MID)

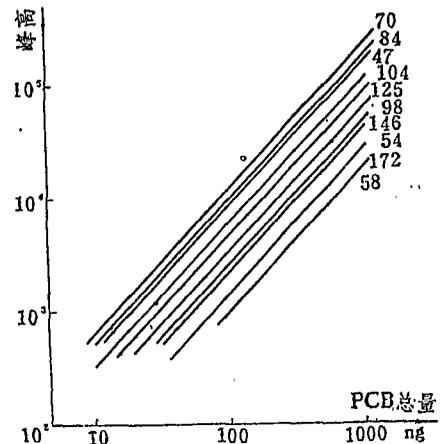


图3 #2PCB标样的定量校正曲线(连续扫描)

改善。4毫微克#2PCB就得到很完整的、可供定量的总离子流峰形(见图4)。

3. 选定离子叠加法同时定量PCB、BHC、DDT、DDE、DDD混合物中各组分的抗干扰效果是令人满意的,用我们所选的特征离子,定量的相对误差为2—16%,若用总离子流定量,相互干扰严重影响了定量结果(见表2—3)。很明显,测定#1PCB时,BHC是最严重的干扰物,测定#2PCB时,DDE、DDD、DDT则是不可忽视的干扰物。

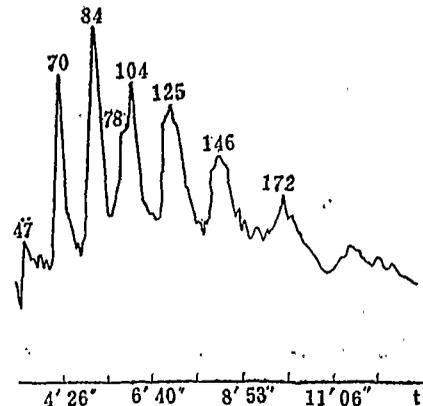


图4 4毫微克#2PCB的GC/MS定量测定(MID)

表 2 GC/MS多离子检测法同时定量混合物中的*1PCB、BHC、DDT、DDE、DDD
——选择离子叠加法和总离子流定量的抗干扰效果比较。
(*1PCB定量是用*22峰来估算的)。

混合物所含成份		*1PCB	P,P'-DDE	P,P'-DDD	P,P'-DDT	BHC
一次GC进样中各组分实际含量(ng)		5.0	8.4	2.7	4.5	7.3
选择离子叠加法定量结果	计算量(ng)	5.1	9.8	3.0	3.8	6.4
	相对误差(%)	2	16	10	16	12
用总离子流定量结果	计算量(ng)	30.4	9.8	3.0	4.0	6.4
	相对误差(%)	608	16	10	11	12

表 3 GC/MS多离子检测法同时定量混合物中的*2PCB、BHC、DDT、DDE、DDD
——选择离子叠加法和总离子流定量的抗干扰效果比较。
(*2PCB定量是用*125峰来估计的)。

混合物中所含成分		*2PCB	P,P'-DDE	P,P'-DDD	P,P'-DDT	BHC
一次GC进样中各组分实际含量(ng)		10	8.4	2.7	4.5	7.3
选择离子叠加法定量结果	计算量(ng)	11	8.0	2.9	4.8	7.7
	相对误差(%)	11	5	7	7	5
用总离子流定量结果	计算量(ng)	26	8.5	3.4	5.7	6.8
	相对误差(%)	160	1	26	27	7

4. 西安№1土壤样品中 PCB 残留物的 MID 外标定量. 我们将土样放在四个索氏提取器中平行提取, 每个提取液用 GC/MS 重复测定四次. 采用的 MID 条件为: m/z 224、226、256、260 各停留 0.2 秒; m/z 292、294 各停留 0.3 秒 (此土样只受到二氯一四氯联苯的污染), 总离子流见图 5. 测定中我们从土样测定值的平均结果画定量校正曲线, 然后用“各峰和”法求出各次进样的 PCB 总残留量. 4 组平行提取, 16 次测定的结果为 31.3 ± 1.5 ppm, 变更系数为 4.8%; 由 GC/MS (包括 GC 进样) 所造成的标准偏差为 1.3 ppm, 提取所致标准偏差为 1.0 ppm.

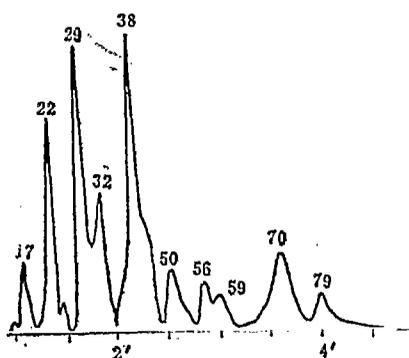


图 5 西安№1土样GC/MS定量(MID)

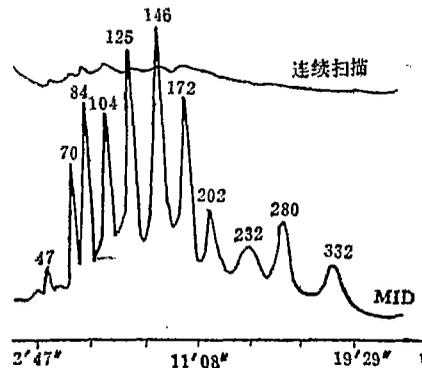


图 6 上海№1土样MID和连续扫描结果的灵敏度与分辨比较

表 4 西安№1土壤样品中PCB残留量的GC/MS测定结果。4组平行提取,16次测定。MID条件见本文。

提 取 号	GC/MS进样号	用“各峰和”法算出 土样中总PCB含量 x_i (ppm)	4 次 GC/MS 测 定的 平均 结果 \bar{x}_i (ppm)	16次测定的平均结 果 \bar{x}_{16} (ppm)
1	SA 101	28.8	30.0	31.3
	102	29.0		
	103	32.3		
	104	29.7		
2	SA 201	32.8	32.3	
	202	31.1		
	203	33.1		
	204	32.3		
3	SA 301	31.6	31.7	
	302	31.4		
	303	31.2		
	304	32.7		
4	SA 401	31.2	31.2	
	402	33.4		
	403	31.0		
	404	29.2		

$$S_{\text{总}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x}_{16})^2}{16-1}} = 1.5 \text{ ppm}$$

$$V.C_{\text{总}} = \frac{S_{\text{总}}}{\bar{x}_{16}} = 4.8\%$$

$$S_{\text{GCMS}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x}_i)^2}{16-4}} = 1.3 \text{ ppm}$$

$$V.C_{\text{GCMS}} = \frac{S_{\text{GCMS}}}{\bar{x}_{16}} = 4.2\%$$

$$S_{\text{提取}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x}_i - \bar{x}_{16})^2}{4-1}} = 1.0 \text{ ppm}$$

$$V.C_{\text{提取}} = \frac{S_{\text{提取}}}{\bar{x}_{16}} = 3.2\%$$

5. 上海№1土样主要受三一七氯联苯的污染,采用的MID条件为: m/z 260—262、294—296、360—362各停留0.3秒; m/z 326—328停留0.2秒; m/z 392—396停留0.5秒;从图6中可以看出,选择离子叠加分析的结果要比连续扫描得到的总离子流好得多,无论是色谱峰的分辩还是定量的灵敏度方面都获得了极大的改善。此土样受到PCB的严重污染,PCB含量高达 8.49 ± 1.25 毫克/每克土,4组平行提取,16次测定的变更系数为14.7%,由GC/MS(包括GC进样)所造成的标准偏差为0.33毫克/克土。由于PCB含量高,平均所含氯原子数不多,使提取重复性差,由提取造成的变更系数为15.8%,明显地影响了定量精度。

四、结 论

GC/MS定量环境中多氯联苯残留物时采用多离子检测法具有灵敏度高、可靠性好、抗干扰性强等众多优点,PCB总进样量低到 10^{-9} 克时也能得到很好的定量结果。针对我国土壤中经常遇到的六六六、滴滴涕等含氯农药干扰物,我们仔细地挑选了特征离子,灵活地运用选择离子叠加分析法,利用一次GC/MS测定数据同时定量二种以上互相干扰的化

合物。二个土样实际测定的误差分析证实了实验中的测定系统误差主要来源于提取、化学处理过程及色谱进样技术,若要求更为精确的结果,必须采用内标定量法。

(1982年1月11日收到)

参 考 文 献

- (1) 蒋可等,环境中多氯联苯残留物的色谱/质谱测定—国产多氯联苯标准样品的组成及色谱定量方法的建立(待发表)
- (2) S. Safe, PCB's Chemistry, 1974.
- (3) J. W. Eichelberger, Anal. Chem., 46, 227 (1974).
- (4) R. G. Webb, J. Chromatogr. Sci. 11, 366 (1973).