

曹茂新.采用 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统测定土壤中的多氯联苯含量[J].环境化学,2017,36(12):2738-2741.
CAO Maoxin. Determination of PCBs congeners in soils using Agilent 5977B gas chromatography/mass spectrometry[J].Environmental Chemistry, 2017,36(12):2738-2741.



采用 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统测定土壤中的多氯联苯含量

曹茂新

(安捷伦科技(中国)有限公司,上海,200080)

摘 要 本文采用 Agilent 7890B 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统测定土壤样品中的多氯联苯(PCB)含量.文中所述样品前处理及仪器分析方法完全参照国家环境保护标准《土壤和沉积物多氯联苯的测定气相色谱-质谱法》(HJ 743—2015).利用微波消解和加压快速溶剂萃取两种不同的提取方法,结合磺化净化法和佛罗里硅土净化法,对土壤样品进行提取与净化.该方法应用于土壤中 18 种 PCB 化合物的分析测定,样品加标回收率和方法检测限分别为 67%—97% 和 0.25—0.58 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,满足 HJ 743—2015 规定的 60%—130% 和 0.4—0.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的要求.

关键词 单四极杆气质联用,土壤,多氯联苯,污染防治行动计划,检测.

为切实加强土壤污染防治,逐步改善土壤环境质量,2016 年 5 月 31 日,《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”)正式由国务院印发实施,并展开了一系列土壤污染现状调查.此次详查对检测项目、分析方法和参考标准做了明确的规定:共包括土壤、地下水和农产品(小麦/水稻)等 3 个检测领域,其中土壤污染物包括无机污染物(氟化物、氧化物和 15 种重金属)、有机污染物(10 种)和理化性质(5 项);地下水污染物包括无机污染物和有机污染物(项目同土壤).其中关于土壤中多氯联苯的测定,采用 HJ743—2015 标准方法.为了配合国家关于“土十条”中多氯联苯检测的实施,本文研究了针对 HJ743—2015 标准的分析方法,供广大的安捷伦用户作为日常检测的参照.

1 实验部分

1.1 试剂和样品

正己烷,色谱纯级,购于百灵威;丙酮,色谱纯,购于百灵威;分别配制正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, V/V)和正己烷-丙酮混合溶剂(9:1, V/V).无水硫酸钠,优级纯级,市售,在马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 h 后冷却,置于干燥器内玻璃瓶中备用.碳酸钾,优级纯级,市售,称取 1.0 g 碳酸钾溶解于水中并定容至 10 mL,得到碳酸钾溶液.硫酸,浓度 98%,购于百灵威.

多氯联苯标准品,购于安普,用正己烷配制得到 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的多氯联苯(PCB)标准溶液;内标物(硝基溴苯),购于安普,用正己烷配制得到 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的内标使用液;替代物(PCB 209),购于安普,用正己烷配制得到 5.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的替代物使用液.

1.2 仪器和设备

仪器:7890B 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统,配备 EI 源提取装置.微波萃取装置、快速溶剂萃取仪浓缩装置,氮吹浓缩仪固相萃取装置,佛罗里硅土柱(1000 mg, 6 mL).

1.3 样品前处理

采集与保存 土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存,沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存.

试样制备 去除样品中的异物,称取约 10 g(精确到 0.01 g)样品双份.土壤样品一份按照 HJ613 测定干物质含量;另一份加入适量无水硫酸钠,研磨均化成流砂状.沉积物样品一份按照 GB17378.5 测定含水量;另一份按照土壤样品脱水,采用无水硫酸钠脱水,然后研磨均化成流砂状.如水分含量较高,可以采用冻干法进行脱水.

1.4 样品提取

微波萃取 将研磨好的 10 g 试样转移到萃取罐中,如需样品加标还应加入相应浓度的标准样品,同时加入相同浓度的替代物;加入 30 mL 正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, V/V).萃取温度为 110 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间 10 min.冷却后收集提取溶液.

加压流体萃取 将研磨好的 10 g 试样转移到萃取池中,如需样品加标还应加入相应浓度的标准样品,同时加入相同浓度的替代物;根据试样量选择合适体积的萃取池,使试样充满萃取池.以正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, V/V)为提取溶剂,

按以下条件进行萃取:萃取温度 100 ℃,萃取压力 1500 psi,静态萃取时间 5 min,淋洗为 60% 池体积,氮气吹扫时间 60 s,萃取循环次数 2 次.收集提取溶液.

如萃取液和固体样品未能完全分离,采用过滤方法分离,同时进行脱水.在玻璃漏斗上垫玻璃纤维滤膜,铺加约 5 g 无水硫酸钠,将萃取液过滤到氮吹浓缩管中.用 5 mL 正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, V/V)洗涤萃取容器两次,将洗涤液也过滤到浓缩管中.再用 5 mL 正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, V/V)冲洗无水硫酸钠.

浓缩和更换溶剂 采用氮吹浓缩法,氮吹温度 30 ℃,小流量氮气将提取液浓缩到 1 mL 左右.用 10 mL 正己烷溶剂洗涤氮吹浓缩管壁,再用小流量氮气吹至 1 mL 左右,达到置换溶剂的目的.

1.5 样品净化

磺化净化 净化前需要将溶剂更换为正己烷,按上文“浓缩和更换溶剂”步骤操作.将浓缩液用正己烷稀释并转移至 60 mL 分液漏斗中,体积约 20 mL,加入 2 mL 浓硫酸,振摇 1 min,静置分层,弃去浓硫酸层.按上述步骤重复 2—3 次,至提取液呈无色透明为止.在上述正己烷萃取液中加入 10 mL 碳酸钾溶液,振摇后,静置分层,弃去水相,待进一步浓缩.

氟罗里柱用约 8 mL 正己烷洗涤,保持柱表面浸润.用吸管将浓缩得到的约 1 mL 样品转移到氟罗里柱上,停留 1 min 后,让溶液流出小柱弃去,保持柱吸附剂表面浸润.加入 2 mL 正己烷-丙酮(9:1, V/V)并停留 1 min,用氮吹管接收洗脱液,继续用 10 mL 正己烷-丙酮(9:1, V/V)洗涤小柱,至接收的洗脱液体积达到 10 mL 为止,待进一步浓缩.

1.6 浓缩定容

净化后的洗脱液按照上文“浓缩和更换溶剂”中所述步骤进行浓缩并定容至 1 mL,加入内标使用液 1 μL ,使内标浓度为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,混匀后转移至样品瓶中,待分析.

1.7 仪器分析条件

气相色谱条件 气相色谱: Agilent 7890B 气相色谱系统色谱柱: Agilent HP-5MS UI 毛细管柱, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ; 柱温箱: 初始温度 50 ℃, 保持 1 min, 以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 180 ℃, 再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 220 ℃, 再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 280 ℃, 保持 2 min; 载气: 氮气, 恒流模式, 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 进样口温度: 280 ℃, 不分流进样进样量: 1.0 μL .

质谱条件 质谱: Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统离子源: 电子轰击源, 70 eV 离子源温度: 300 ℃ 四极杆温度: 150 ℃ 传输线温度: 280 ℃ 溶剂延迟时间: 5.0 min, EM 电压: 增益因子 1 检测模式: SIM (定量和定性离子见 HJ743—2015).

2 结果与讨论

2.1 18 种 PCB 的色谱分离结果(含内标和替代物)

如图 1 所示,通过对 HJ743—2015 标准方法中的色谱柱升温程序进行优化,200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 多氯联苯标准溶液中 18 种 PCB 获得了较好的分离.特别是两种同分异构体 PCB123 和 PCB118,它们得到明显分离,可进行定量分析.

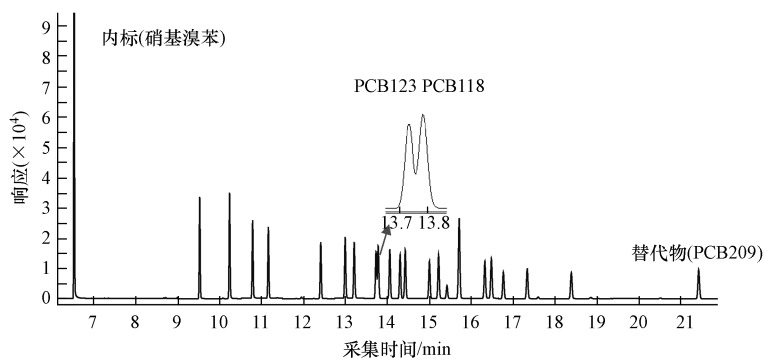


图 1 18 种 PCB 在 HP-5MS UI 毛细管柱上的分离结果(含内标和替代物)

2.2 基质影响

如图 2 所示,在纵坐标相同的情况下,纯溶剂配制的标准溶液响应值明显低于用基质配制的加标样品响应值,表明土壤基质对 PCB 具有较强的基质增强效应,18 种 PCB 的响应强度都有较大幅度的升高.内标硝基溴苯以一致的响应强度检出,表明土壤基质对该内标物质不存在明显的基质效应.同时,可以看出,磺化净化与氟罗里硅土净化所得到的基质对目标物的响应强度的影响一致,不存在显著差异.色谱图中前端的杂质峰表明,磺化净化得到的基质比氟罗里硅土净化得到的基质更纯净.

2.3 标准曲线绘制

采用基质溶液配制浓度为 10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PCB 标准溶液,分别加入适量内标使用液,使其在标准溶液中浓度达到 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,进行仪器分析并绘制标准曲线.采用基质溶液稀释 PCB 标准溶液,可消除基质效应所带来

的定量误差.平均相对响应因子相对标准偏差应 $\leq 15\%$.

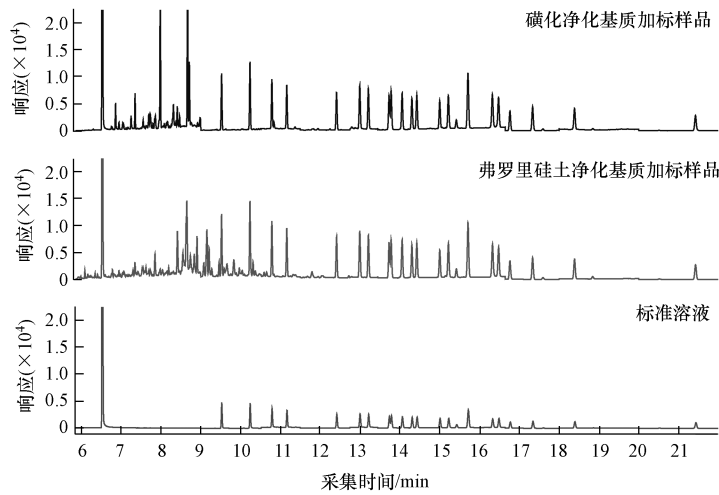


图2 基质与纯溶剂对18种PCB化合物响应强度的影响

相对响应因子(RRF_i) 计算公式:

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_s}{A_{is} \rho_{is}}$$

平均相对响应因子(\overline{RRF}) 计算公式:

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n}$$

式中,RRF_i相对响应因子; \overline{RRF} 平均相对响应因子; A_s 目标化合物峰面积; A_{is} 内标化合物峰面积; ρ_s 目标化合物浓度; ρ_{is} 内标化合物浓度.

表1 18种PCB化合物的标准曲线方程及平均相对响应因子相对标准偏差

化合物	出峰时间/min	标准曲线方程	相关系数 R^2	平均响应因子相对标准偏差/%
PCB28	10.238	$y = 0.07050x^2 + 0.5860x + 0.007655$	0.9991	10.67
PCB52	10.787	$y = 0.04018x^2 + 0.4470x + 0.005562$	0.9995	9.83
PCB101	12.41	$y = 0.08383x^2 + 0.3783x + 0.01328$	0.9998	11.02
PCB81	12.996	$y = 0.1350x^2 + 0.4634x + 0.02475$	0.9998	13.38
PCB77	13.209	$y = 0.1425x^2 + 0.4018x + 0.02629$	0.9998	13.30
PCB123	13.729	$y = 0.1223x^2 + 0.3459x + 0.02257$	0.9998	11.90
PCB118	13.781	$y = 0.1368x^2 + 0.4461x + 0.02616$	0.9998	12.61
PCB114	14.056	$y = 0.09999x^2 + 0.4683x + 0.01793$	0.9998	10.23
PCB153	14.303	$y = 0.08139x^2 + 0.2923x + 0.01519$	0.9998	12.39
PCB105	14.428	$y = 0.1218x^2 + 0.3943x + 0.02307$	0.9998	14.32
PCB138	15.002	$y = 0.07656x^2 + 0.2274x + 0.01505$	0.9997	14.11
PCB126	15.223	$y = 0.1015x^2 + 0.4447x + 0.02104$	0.9996	12.10
PCB167	15.711	$y = 0.1502x^2 + 0.6693x + 0.02296$	0.9996	12.01
PCB156	16.324	$y = 0.06573x^2 + 0.4379x + 0.01163$	0.9993	11.02
PCB157	16.478	$y = 0.06135x^2 + 0.3997x + 0.01078$	0.9994	10.00
PCB180	16.764	$y = 0.03270x^2 + 0.2245x + 0.006835$	0.9995	10.83
PCB169	17.331	$y = 0.06525x^2 + 0.2970x + 0.01408$	0.9993	13.55
PCB189	18.386	$y = 0.04348x^2 + 0.2690x + 0.01043$	0.9992	13.03
PCB209	21.422	$y = 0.009238x^2 + 0.3072x + 0.002461$	0.9994	8.86

注: x 为内标法相对浓度值; y 为内标法相对响应值.

2.4 样品加标回收率及方法检测限

称取 10 g 样品,进行加标实验.加标浓度为 $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,每个加标浓度下制备 6 个平行样品.按照上述前处理方式进行提取和净化,最终定容至 1 mL,加入内标物后,上机分析.计算样品加标回收率时,采用的标准曲线是使用基质加标样品制作的标准曲线,所得到的样品加标回收率见表 2.

每组 6 个平行样品测定值的相对标准偏差按下列公式进行计算:

$$\text{相对标准偏差}(\%) = \frac{\text{测定值的标准偏差}(n=6)}{\text{测定值的平均值}(n=6)} \times 100\%$$

在测定方法检测限时,在 10 g 空白土壤样品中加入低浓度待测组分标准溶液,使得加标浓度为 $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,重复测定 7 次.所得结果的标准偏差作为检测限,并考虑到样品上机分析前的浓缩比(10 g 土壤样品被提取浓缩至 1 mL),由此计算方法检测限,结果列于表 2 中.

表 2 加标浓度 $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 与 $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的样品回收率($n=6$) 及方法检测限($n=7$)

化合物	出峰时间/min	定量离子 m/z	$2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 加标 平均回收率/%	相对标准 偏差/%	$20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 加标 平均回收率/%	相对标准 偏差/%	方法检测限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
PCB28	10.238	256	71.83	18.50	67.68	14.26	0.48
PCB52	10.787	292	78.83	15.94	67.83	18.89	0.53
PCB101	12.41	326	76.03	18.39	79.42	17.93	0.39
PCB81	12.996	292	75.13	16.23	87.48	18.30	0.28
PCB77	13.209	292	73.08	16.97	92.34	17.54	0.43
PCB123	13.729	326	76.83	20.25	92.75	16.39	0.58
PCB118	13.781	326	79.59	17.00	86.68	17.43	0.47
PCB114	14.056	326	76.15	21.09	83.24	18.10	0.38
PCB153	14.303	360	79.55	20.92	89.43	16.88	0.33
PCB105	14.428	326	76.39	18.45	91.57	17.37	0.57
PCB138	15.002	360	82.25	23.10	96.32	17.22	0.48
PCB126	15.223	326	79.36	22.46	88.12	18.28	0.45
PCB167	15.711	360	83.37	18.90	87.35	17.74	0.33
PCB156	16.324	360	82.31	20.95	81.68	17.62	0.54
PCB157	16.478	360	83.63	20.01	85.25	18.72	0.52
PCB180	16.764	394	85.28	22.25	87.72	18.28	0.25
PCB169	17.331	360	87.78	21.35	96.25	17.49	0.40
PCB189	18.386	394	78.41	24.08	87.83	18.57	0.37
PCB209	21.422	498	80.55	22.22	72.85	19.42	0.34

3 结论

本文采用 Agilent 7890B 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统,开发出一种测定土壤样品中多氯联苯(PCB)含量的方法,该方法完全满足 HJ743—2015 标准的要求.在方法开发过程中,针对 HJ743—2015 标准中的样品前处理方法、气相色谱升温程序和标准曲线绘制方法等进行了优化,获得了更出色的定性和定量结果.