

解决方案

水中9种多氯联苯化合物的测定

关键词

全自动固相萃取；气相色谱-质谱联用法；多氯联苯

介绍

多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂，并且极难分解，因而能够在生物体脂肪中大量富集。多氯联苯的基本结构为：联苯苯环上有10个氢原子，按氢原子被氯原子取代的数目不同，形成一氯化物、二氯化物……十氯化物，它们各有若干个异构体。理论上一氯化物有3个异构物，二氯化物有12个，三氯化物有21个。

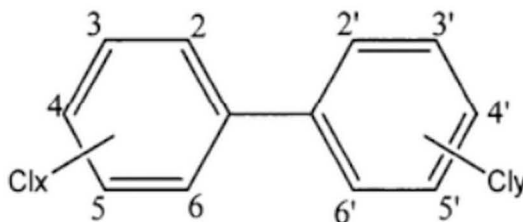


图-1 多氯联苯结构式

多氯联苯作为典型的持久性有机污染物（POPs）具有难降解性、生物毒性、生物积蓄性、远距离迁移性的特征，主要通过大气沉降和随工业、城市废水向河、湖、沿岸水体的排放等方式进入水体。《GB/T 14848-2017地下水质量标准》规定了地下水中9种多氯联苯总量的限值，并于2018年5月1日正式实施。

本文参考《HJ 715—2014水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》采用睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪实现在水样中多氯联苯化合物的富集和洗脱，在1.0 μg/L的加标水平下，多氯联苯各组分的平均回收率在79.04%~107.11%之间。本方法操作方便，无需人为值守，可为水中多氯联苯的检测提供参考。

1. 仪器与耗材

仪器和耗材

睿科 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪；
 睿科 EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪；
 睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站；
 GC-MS, Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪；
 C₁₈ 固相萃取柱（RayCure, 500mg/6mL, 货号：RC-204-16004）；
 气相色谱柱：HP-5MS 气相色谱柱（30m×0.25mm× 0.25 μm）

试剂

甲醇（HPLC）；正己烷（HPLC），乙酸乙酯（HPLC）；超纯水

2. 样品前处理

标准曲线配制

使用睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站实现标准品的全自动化配制，可将购买的混合标液（100mg/L）通过工作站的稀释模式，配制成浓

度为 1mg/L 的工作中间液，通过程序设置，吸取该工作液，配制一条浓度分别为 1.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10.0 μg/L, 50 μg/L 和 100 μg/L 的标准工作曲线。

A盘 B盘 C盘 D盘									
1	直接稀释	A1	1000.00	1.00	A11	10.00	1.00	正己烷	正己烷
2	直接稀释	A11	10.00	1.00	B1	0.50	1.00	正己烷	正己烷
3	直接稀释	A11	10.00	1.00	B2	1.00	1.00	正己烷	正己烷
4	直接稀释	A1	10.00	1.00	B3	5.00	1.00	正己烷	正己烷
5	直接稀释	A1	1000.00	1.00	B4	50.00	1.00	正己烷	正己烷
6	直接稀释	A1	1000.00	1.00	B5	100.00	1.00	正己烷	正己烷
7	方法结束								

图-2 Auto Prep 200 的液体配标程序

固相萃取条件

全自动固相萃取仪	睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪
固相萃取柱	C ₁₈ 固相萃取柱（RayCure, 500mg/6mL）
活化	正己烷/乙酸乙酯、甲醇、超纯水
淋洗	超纯水
洗脱	乙酸乙酯，正己烷，正己烷/乙酸乙酯



睿科 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

样品富集与净化

准确量取地下水样 1L，用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节水样的 pH 至 5~9，每升样品加入 20 mL 甲醇，混匀。将固相萃取柱安装好，依次用 5mL 正己烷/乙酸乙酯（1:1）溶液、5mL 甲醇和 5mL 超纯水活化固相萃取柱。之后使水样以 10 mL/min 的流

速匀速通过固相萃取柱，上样完毕后用 10mL 超纯水淋洗固相萃取柱，用氮气吹干固相萃取柱 30min 使柱干燥。依次用 5mL 乙酸乙酯、正己烷和正己烷/乙酸乙酯（1:1）溶液洗脱固相萃取柱并全部收集洗脱液。详细步骤见图-3。

命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
活化	乙酸乙酯正己烷1: 1	有机废液	5	5	1.6
活化	甲醇	有机废液	5	5	1.4
活化	水	废水	5	5	1.4
大体积上样		废水	10	1020	153.3
淋洗	水	废水	10	10	1.6
气推		废水	80	20	1.6
吹干					30
清洗注射泵	甲醇		40	3	0.5
清洗注射泵	乙酸乙酯		40	5	0.7
洗脱	乙酸乙酯	收集	2	5	3.1
洗脱	正己烷	收集	2	5	3.1
洗脱	乙酸乙酯正己烷1: 1	收集	2	5	3.1
气推		收集	2	3	2
气推		收集	60	10	1
结束					

图-3 Fotector Plus 水中多氯联苯的固相萃取方法

浓缩

用睿科 EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪在 40° C 的条件下将洗脱液浓缩至约 1mL，加入 5mL

正己烷转溶，继续氮吹至约 0.5mL，用正己烷定容至 1mL，转移至进样小瓶上机检测。

3. 检测条件

气相色谱-质谱联用条件

进样口温度	280 °C
柱流量	1mL/min
进样量	1 µL
初始温度	110°C，保持 2min
阶升	6°C/min 升到 290°C，保持 3min
分流出口吹扫	0.75min，60 mL/min
载气节省	2min，20 mL/min
MSD 传输线辅助加热	280°C
离子源温度	230°C

四级杆温度	150℃
模式	SIM
EM 电压	1654
溶剂延迟时间	4.5 min

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析，SIM 选择离子模式进行定量分析，选择离子见表-1。GC-MS 检测条件：进样口温度 280℃，不分流进样，进样量 1.0 μL；载气为高纯氮气，恒压模式；电子轰击电离源（EI），离子源温度 230℃，接口（传输线）温度 280℃，质量分析器温度 150℃。

表-1 9 种多氯联苯和 2 种内标的定量离子和定性离子

No.	化合物	保留时间	定量离子	定性离子
1	PCB28	8.78	256	258,260
2	PCB52	9.65	292	294,290
3	PCB101	12.13	326	328,324
4	PCB77-d6	13.23	300	298,302
5	PCB118	14.07	326	324,328
6	PCB138	14.77	360	362,364
7	PCB153	15.62	360	362,364
8	PCB156-d3	17.29	365	363,361
9	PCB180	17.85	394	396,398
10	PCB194	20.89	430	428,432
11	PCB206	22.06	464	462,466

色谱图

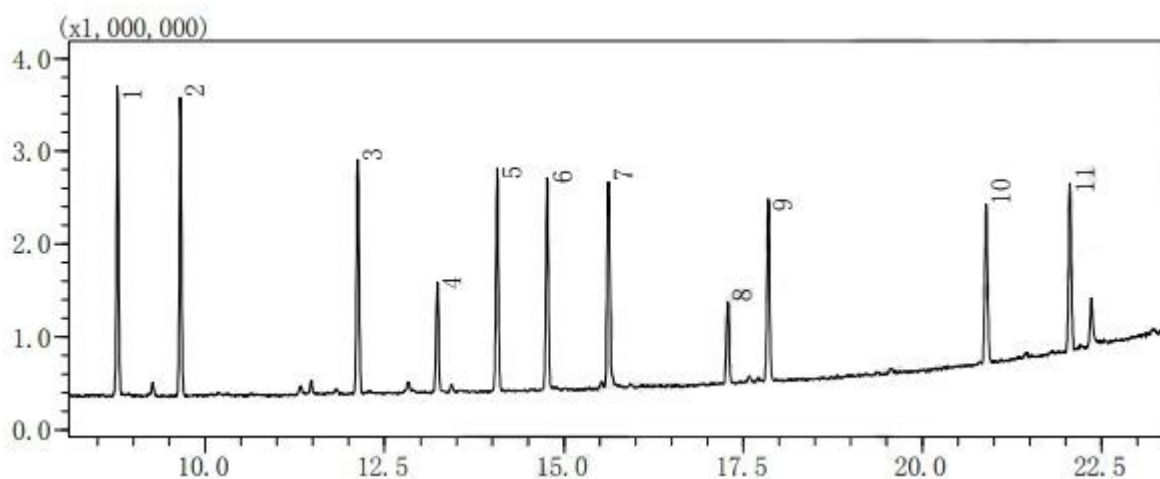


图-4 多氯联苯标准品和内标色谱图 (200 μg/L)

4. 方法可行性验证

为了验证该方法的回收率和平行性，本实验向 1000mL 清洁地下水加入多氯联苯混标进行加标

回收实验，加标浓度为 1.0 μg/L，平行处理 3 份样品。9 种多氯联苯的加标平均回收率为

79.04%~107.11%，相对标准偏差（n=3）为 2.33%~5.49%，满足实验要求。

表-2 半挥发性有机物的加标回收率及 RSD 值 (5 μ g/L)

编号	化合物名称	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	Avg (%)	RSD (%)
1	PCB28	78.49	81.09	77.54	79.04	2.33
2	PCB52	80.54	88.78	84.87	84.73	4.86
3	PCB101	82.84	80.75	86.67	83.42	3.60
4	PCB118	94.73	88.65	90.45	91.28	3.42
5	PCB138	86.76	90.56	92.67	90.00	3.33
6	PCB153	88.38	84.97	90.45	87.93	3.15
7	PCB180	102.25	95.35	106.35	101.32	5.49
8	PCB194	98.13	94.50	103.67	98.77	4.68
9	PCB206	106.43	104.45	110.45	107.11	2.85

5. 结果与讨论

对于含氯数高的化合物，由于其水溶性比较差，在进行高浓度加标实验时 ($c > 50 \mu\text{g/L}$) 易在样品瓶壁上吸附，在水样完全过柱后可以用 2mL 正己

烷和 2mL 乙酸乙酯清洗瓶壁，脱水后同洗脱液合并浓缩，对回收率有较大提高。

6. 总结

标准曲线的配置使用睿科 AP 200 全自动液体样品处理工作站，可实现混标制备、标准曲线制备、样品添加和分液等液体样品处理功能。

睿科 Fotector Plus 全自动固相萃取仪采用精密的注射泵来控制活化和洗脱的体积，通过正压上

样，活化、洗脱、上样流速稳定可控；同时搭配睿科 Auto EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪进行浓缩，准确性和平行性均满足实验要求，而且能够做到无人值守。



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021 年 8 月版