

应用 QuEChERS 方法和气相色谱串联质谱法测定土壤中的多氯联苯

应用简报

环境

作者

贺泽英, 王璐, 彭祎, 罗铭, 刘潇威
农业农村部环境保护科研监测所,
中国天津, 300191

王雯雯
安捷伦科技(中国)有限公司,
中国北京, 100102

摘要

土壤是多氯联苯 (PCB) 污染评估、环境行为和毒性研究的重要对象。加速溶剂萃取和固相萃取通常用于萃取和净化土壤中的 PCB, 但这些过程繁琐而耗时。本应用简报中, 介绍了一种 QuEChERS 流程结合气相色谱-三重四极杆质谱的改进方法, 用于测定土壤中的 20 种 PCB 同族体。加标土壤样品的平均回收率在 70%–120% 之间, 所有 PCB 分析物的相对标准偏差均满足准确定量要求。定量限 (LOQ) 范围为 0.01–0.05 ng/g。该方法已成功应用于 66 种农业土壤的分析。该方法不仅简单、灵敏、高效, 而且绿色环保。



Agilent Technologies

前言

多氯联苯 (PCB) 是世界上分布最广的持久性污染物之一^[1]。目前共存在 209 种 PCB 组分 (称为同族体), 因具有持久性和疏水性, 它们会在土壤中累积, 并在土壤中存留数年。因此, 土壤是 PCB 蓄积的主要场所^[2]。由于 PCB 带来的全球性污染以及对环境和人类健康的不利影响^[3], 自 20 世纪 70 年代初以来, 已在全球范围内禁止生产 PCB。尽管 PCB 已被禁用数十年, 但由于其大范围迁移, 在土壤、地表水、沉积物和空气中仍能发现它们的存在^[4]。随着人们愈发关注土壤化学污染, 科学界和国际机构对土壤污染监测与评估的关注也与日俱增。为了研究土壤中 PCB 的环境行为, 开发简单、灵敏、可靠的分析方法至关重要。

快速、简便、经济、高效、耐用和安全 (QuEChERS) 的萃取方法由 Anastassiades 等人于 2003 年首次提出, 用于萃取水果和蔬菜中的农药^[5], 现在其应用已扩展到许多其他基质和污染物。QuEChERS 多残留方法省略或替换了传统方法中的许多复杂分析步骤, 使样品前处理更简单高效。

本研究的目的是开发一种简单、可靠且高效的基于 QuEChERS 的多残留分析方法, 用于测定土壤中的 20 种 PCB。对不同的萃取溶剂、萃取次数以及净化吸附剂进行了实验优化。最终的优化方法为土壤中 PCB 监测及环境行为研究提供了一种新的化学分析方法。本应用简报介绍了最近发表的一项研究, 该研究采用基于 QuEChERS 的方法和气相色谱串联质谱测定了土壤和蚯蚓中的多氯联苯^[6]。它是一种基于 QuEChERS 样品前处理与 GC/MS/MS 检测相结合的快速多残留分析方法, 用于检测土壤中的 PCB。

试剂与标准品

乙腈、正己烷和环己烷为均 HPLC 级。水经由 Milli-Q 系统纯化。20 种 PCB 同族体 (IUPAC 编号 28、52、77、91、95、101、105、114、118、136、138、149、153、157、167、169、176、180、183 和 189, 100 µg/mL, 基体: 异辛烷)、替代物 (¹³C₁₂-PCB 52, 40 µg/mL, 基体: 异辛烷) 和内标 (PCB 202, 100 mg/L, 基体: 异辛烷) 均购自 Accustandard (New Haven, CT, USA)。用环己烷分别配制储备标准溶液 (20 种 PCB 混合溶液) 和替代物溶液 (1 µg/mL)。用环己烷配制 0.1 µg/mL 的内标溶液。陶瓷均质子和分散固相萃取吸附剂 (PSA、C18、MgSO₄) 均购自安捷伦科技公司 (CA, USA)。包含土壤中 7 种 PCB 的有证标准物质购自农业部环境质量监督检验测试中心 (中国天津)。

仪器条件

气相色谱条件

气相色谱系统	Agilent 7890A, 与 Agilent 7693 自动进样器联用
色谱柱	Agilent HP-5 MS UI (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm) (部件号 19091S-433 UI)
柱温箱温度	60 °C 下保持 1 分钟, 以 40 °C/min 升至 120 °C, 以 5 °C/min 升至 275 °C
载气	氦气
流速	1.0 mL/min
进样口温度	280 °C
进样量	1.0 µL
进样模式	不分流, 1.5 min 后开启吹扫

质谱条件

质谱系统	Agilent 7000C 三重四极杆气质联用系统
离子源	El
离子化电压	70 eV
离子源温度	280 °C
四极杆温度	Q1 150 °C Q2 150 °C
接口温度	280 °C
溶剂延迟	10.0 min

表 1 列出了目标 PCB 同族体的保留时间和 MRM 离子对参数。

样品前处理

回收率实验中的土壤采集自中国天津市的农田。土壤在室温下放置风干，研磨后用 2 mm 筛网过筛。土壤的理化性质如下：pH 7.53，含有 1.53% 有机物、16.72% 粘土、43.25% 沙子，以及 39.71% 淤泥。

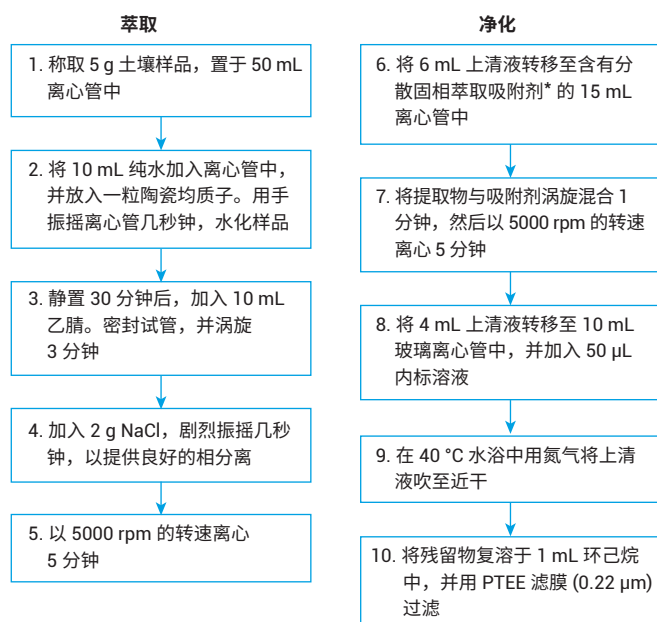
表 1. PCB 同族体的保留时间和 MRM 离子对参数

化合物	t _R (min)	MRM1	CE	MRM2	CE	MRM3	CE
PCB28	17.75	256 → 186	25	258 → 188	25	258 → 186	25
¹³ C ₁₂ -PCB52 ^a	19.05	232 → 162	40	232 → 197	30	304 → 269	15
PCB52	19.06	290 → 220	25	292 → 222	25	292 → 220	25
PCB95	21.46	326 → 256	25	328 → 256	30	326 → 291	15
PCB91	21.69	326 → 256	25	328 → 256	25	326 → 291	15
PCB101	22.31	326 → 256	30	328 → 256	30	326 → 254	30
PCB136	23.53	360 → 290	30	362 → 290	30	360 → 288	30
PCB77	23.63	290 → 220	25	292 → 222	25	220 → 150	35
PCB149	24.51	360 → 290	30	362 → 290	30	360 → 325	15
PCB118	24.57	326 → 256	30	328 → 256	30	326 → 254	30
PCB114	24.97	326 → 256	25	328 → 256	25	326 → 254	25
PCB153	25.39	360 → 290	25	362 → 290	25	360 → 288	25
PCB105	25.52	326 → 256	30	328 → 256	30	326 → 254	30
PCB176	26.16	394 → 324	25	396 → 324	25	396 → 326	25
PCB138	26.37	360 → 290	30	360 → 325	15	362 → 290	30
PCB183	27.14	394 → 324	30	396 → 326	30	396 → 324	30
PCB167	27.36	360 → 290	25	362 → 290	25	360 → 288	30
PCB202 ^b	28.10	428 → 358	30	430 → 360	30	430 → 358	30
PCB157	28.35	360 → 290	30	362 → 290	30	360 → 288	30
PCB180	28.74	394 → 324	30	394 → 359	15	396 → 326	30
PCB169	29.45	360 → 290	30	362 → 290	30	360 → 288	30
PCB189	30.72	396 → 324	30	396 → 326	30	394 → 324	30

^a 替代物标准品

^b 内标

优化的萃取和净化流程



* 土壤分散固相萃取吸附剂试剂盒（部件号 5982-5156）

表 2. 用于土壤加标的 PCB (0.1 ng/g、1 ng/g 和 10 ng/g) 的 LOQ、回收率和相对标准偏差 (RSD)

	0.1 (ng/g)		1 (ng/g)		10 (ng/g)		LOQ (ng/g)
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	
PCB28	112.9	20.1	108.0	2.0	102.6	5.7	0.02
¹³ C ₁₂ -PCB52	105.1	3.7	98.7	2.4	105.5	3.2	0.01
PCB52	115.0	9.0	105.7	1.8	107.8	3.9	0.01
PCB95	108.9	7.9	100.9	1.4	109.6	2.7	0.01
PCB91	108.9	6.0	98.5	2.3	107.7	3.3	0.02
PCB101	116.5	6.7	96.9	1.7	102.3	3.8	0.02
PCB136	114.9	5.2	99.4	0.4	108.9	2.4	0.01
PCB77	94.8	8.7	93.7	1.4	100.7	5.5	0.02
PCB149	105.8	10.2	98.1	0.9	100.1	4.2	0.01
PCB118	95.0	7.3	90.6	0.8	95.3	4.6	0.02
PCB114	93.3	3.4	88.8	1.5	95.9	4.5	0.02
PCB153	99.8	1.9	83.2	3.0	87.1	5.0	0.02
PCB105	115.5	9.8	91.0	5.0	99.9	3.6	0.02
PCB176	110.9	11.5	85.0	2.8	94.7	5.0	0.01
PCB138	117.7	6.1	90.1	5.0	96.1	3.1	0.01
PCB183	96.7	13.6	79.3	2.2	84.1	6.6	0.02
PCB167	80.3	10.7	80.8	5.5	84.6	4.4	0.02
PCB157	98.9	8.7	84.5	2.1	89.2	5.1	0.05
PCB180	89.5	15.8	79.0	2.6	83.0	5.8	0.05
PCB169	92.2	12.2	72.4	3.5	70.1	6.2	0.05
PCB189	83.6	13.1	70.0	2.5	76.2	5.3	0.02

结果与讨论

方法验证

在优化的萃取和净化条件下，考察了线性、定量限 (LOQ)、重现性和回收率等分析参数。为了测定方法准确度，开展了回收率实验。完成全部流程后，将测得的每种 PCB 的浓度与已知加标浓度（分别为 0.1、1 和 10 ng/g）的空白土壤样品进行比较 (n = 5)。对空白土壤样品进行了预分析，以确定不存在目标 PCB。使用加标空白样品测定方法的基质相关 LOQ，其定义为所得信噪比 (S/N) > 10 时的最低加标浓度。使用浓度为 0.1、1、5、10 和 50 ng/mL 的标准溶液计算各个 PCB 的校准曲线。

在 0.1–50 ng/mL 范围内，所有 PCB 同族体均获得了良好的线性，相关系数 (R²) 大于 0.999。表 2 列出了在优化的萃取和净化条件下土壤加标回收率的结果。

浓度为 0.1、1 和 10 ng/g 时，所有回收率均在 70%–120% 之间；在所有浓度下，大多数回收率高于 90%。精密性也获得了满意的结果，大多数 RSD 低于 10%，符合 SANCO/12471/2013 的要求^[7]。通常，含 7 个氯原子的 PCB 的回收率低于含 6 个或更少氯原子的 PCB。土壤中这 20 种 PCB 同族体的 LOQ 介于 0.01–0.05 ng/g 之间，低于此前其他作者报道的结果^[8–10]。表 2 列出了 LOQ 结果。

如上所述，本方法具有低 LOQ 以及良好的回收率和灵敏度，方法性能令人满意。与索氏提取和加速溶剂萃取等传统方法相比，本方法使用的有机溶剂更少（仅需 10 mL 乙腈），萃取时间更短（涡旋 3 分钟）且无需特殊设备，因此更加简单且绿色环保。

有证标准物质分析

为了确保测量结果在时间和空间上具有可比性，计量可追溯性至关重要^[11]。使用有证标准物质 (CRM) 可以确保环境分析的质量，并获得可靠且易于处理的分析结果。为了进一步测试基于 QuEChERS 的方法，我们分析了 CRM BW 3714（土壤中的 7 种 PCB）。表 3 列出了 CRM 中 PCB 的分析结果。基于 QuEChERS 的方法获得的结果与 CRM 标准值高度一致。所有结果均在 CRM 给出的不确定度范围内，并获得了良好的重现性。

表 3. 使用基于 QuEChERS 的方法分析 CRM 获得的结果

PCB	BW3714		分析结果	
	标准值 (ng/g)	不确定度范围 (ng/g)	测定值 (ng/g)	SD (n = 3)
PCB28	7.36	6.63–8.09	6.80	0.03
PCB52	1.40	1.23–1.57	1.33	0.04
PCB101	1.45	1.32–1.58	1.57	0.07
PCB118	4.56	4.20–4.92	4.79	0.10
PCB153	0.64	0.60–0.68	0.64	0.04
PCB138	0.89	0.78–1.00	0.81	0.04
PCB180	0.23	0.18–0.28	0.23	0.03

实际样品的分析

采用该方法分析了山东省不同城市农田中采集的 66 份土壤样品。土壤样品 1–16 分别采集自稻田、葡萄园和苹果园。样品 17–66 采集自寿光县（中国最大的蔬菜生产基地，位于山东省东部）的温室。土壤从上层 (0–30 cm) 采样，运至实验室风干后通过 2 mm 的筛网过筛。称取一定量的土壤样品置于 50 mL 离心管，加入 0.5 mL 替代物 (25 ng/mL)。萃取前，将样品在室温下静置 24 小时。在 16 个土壤样品中鉴定出 20 种 PCB 同族体中的 9 种，其中 4 种为特征 PCB (PCB 28、52、138 和 153)。PCB 的检出率和浓度普遍较低。仅发现 7 个样品中 PCB 同族体的浓度高于相应的 LOQ。大多数检测出的 PCB 的浓度都低于 LOQ。与农田中的低浓度 PCB 相比，电子垃圾场土壤中 PCB 的检出率和浓度都要高得多^[12–13]。

结论

本应用简报展示了 QuEChERS 方法结合 GC/MS/MS 测定土壤中 20 种 PCB 的适用性。获得了令人满意的线性、LOQ 和 RSD，证明了该方法的可行性。采用该方法对 66 种农田土壤进行测定，检测出 20 种 PCB 中的 9 种，浓度均较低。该方法步骤简单、灵敏度高，为土壤中 PCB 监测及环境行为研究提供了一种新的化学分析方法。

参考文献

1. F. E. Ahmed. *Trends in Analytical Chemistry* **22**, 170-185 (2003)
2. M. E. Aydin, A. Tor, S. Özcan. *Analytica Chimica Acta* **577**, 232-237 (2006)
3. M. L. Diamond, et al. *Environ. Sci. & Technol.* **44**, 2777-2783 (2010)
4. M. C. Bruzzoniti, et al. *J. of Chromatog. A* **1265**, 31-38 (2012)
5. M. Anastassiades, et al. *J. of AOAC Int.* **86**, 412-431 (2003)
6. Z. He, et al. *J. of Sep. Sci.* **38**, 3766-3773 (2015)
7. E. C. Dg-sanco. "Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed" SANCO/12571/2013 (2013)
8. H. R. Norli, A. Christiansen, E. Deribe. *J. of Chromatogr. A* **1218**, 7234-7241 (2011)
9. O. Luzardo, et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **405**, 9523-9536 (2013)
10. B. Albero, et al. *J. of Chromatogr. A* **1248**, 9-17 (2012)
11. D. B. Hibbert. *Accredit. Qual. Assur.* **11**, 543-549 (2006)
12. Y. Wang, et al. *Chemosphere* **85**, 344-350 (2011)
13. S. J. Chen, et al. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 3847-3855 (2014)

更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016
2016年5月23日，中国出版
5991-6980ZHCHN



Agilent Technologies