

根据 EPA 方法 1628，采用 GC/MS 测定多氯联苯 (PCB)

使用 Agilent 8890 GC 和 Agilent 5977C GC/MSD 在选择离子监测 (SIM) 模式下进行检测

作者

Jennifer Sanderson
安捷伦科技有限公司

摘要

多氯联苯 (PCBs) 曾广泛应用于工业领域，现已被美国国家环境保护局 (EPA) 禁用并列为持久性有机污染物 (POPs)^[1]。EPA 方法 1628 采用低分辨质谱，在选择离子监测 (SIM) 模式下检测所有 209 种 PCB 同族体，其中 65 种采用校准定量，144 种采用筛查分析。本研究使用 Agilent 8890 GC 和 Agilent 5977C GC/MSD 分析了沙子和土壤中的 PCBs，在线性、分离度和灵敏度方面满足方法的各项要求。

前言

PCBs 是一类人工合成的氯化烃类化合物。过去，PCBs 广泛应用于各种工业应用，包括电子元件、增塑剂以及颜料和染料。然而，由于这类化合物具有环境持久性和潜在的健康风险，美国于 1979 年根据《有毒物质控制法案》(TSCA) 要求禁止使用这类化合物。根据 EPA 的研究数据，PCBs 被归类为持久性有机污染物，这类污染物不仅难以自然降解，还会在水生生物体内进行生物累积^[1]。

为了实现对 PCBs 的有效监测，EPA 开发了方法 1628，采用低分辨质谱在 SIM 模式下进行检测^[2]。该方法首次实现了所有 209 种 PCB 同族体的全面检测，其中 65 种采用校准定量，其余 144 种同族体为筛查分析。该方法使用 29 种标记的 PCB 替代物和 3 种标记的 PCBs 作为内标，以确保分析准确性。本应用简报使用 8890 GC 和 5977C GC/MSD 分析了沙子和土壤中的 PCBs，各项指标均符合 EPA 方法 1628 的要求。

实验部分

本研究采用了 8890 GC 与 5977C GC/MSD 的联用系统。8890 GC 配置有柱中反吹功能，以延长色谱柱的使用寿命。详细的方法参数根据 EPA 方法 1628 设置，如表 1 至表 3 所示。

表 1. 针对 EPA 方法 1628 的 Agilent 8890 GC 方法参数

参数	设定值	
进样口、模式和温度	多模式进样口 (MMI)，恒流，300 °C	
载气	氦气	
隔垫吹扫流量	2 mL/min	
反吹	柱中反吹	
色谱柱	1. Agilent J&W DB-5ms 超高惰性柱， 30 m × 250 μm × 0.5 μm (部件号 122-5536UI)	2. Agilent J&W DB-5ms 超高惰性柱， 30 m × 250 μm × 0.5 μm (部件号 122-5536UI)
流速	1.2 mL/min	1.0 mL/min
进样口	MMI	PSD 4 氮气
出口	PSD 4 氮气	GC/MSD
PSD 吹扫流量	2 mL/min	
柱温箱温度	50 °C (1 min)，以 12 °C/min 升至 240 °C (1.167 min)，再以 5 °C/min 升至 320 °C (6 min)	
后运行流量	-5.7798 mL/min	6.0 mL/min
后运行时间	3 min	
平衡时间	1 min	
GC 传输线温度	325 °C	

表 2. 针对 EPA 方法 1628 的 Agilent 5977C GC/MSD 离子源方法参数

参数	设定值
电离模式	70 eV EI
采集模式	选择离子监测 (SIM)
扫描速度	N = 2
离子源温度	280 °C
四极杆温度	150 °C
SIM 离子组数量	7
运行时间	40 min

表 3. 针对 EPA 方法 1628 的 Agilent 5977C GC/MSD 选择离子监测参数

	开始时间 (min)	驻留时间 (ms)	SIM 离子 (m/z)
第 1 组	13	50	188.00、190.00、200.00、202.00、222.00、224.00、234.00、236.00
第 2 组	19.2	25	222.00、224.00、234.00、236.00、256.00、258.00、268.00、270.00、290.00、291.80、302.00、304.00
第 3 组	24	25	255.90、258.00、267.90、270.00、290.00、291.80、302.00、304.00、325.80、328.00、338.00、340.00
第 4 组	25.3325	25	290.00、291.80、302.00、304.00、325.80、328.00、338.00、340.00、359.00、362.00、372.00、374.00
第 5 组	28.8	25	325.80、328.00、338.00、340.00、359.80、362.00、372.00、374.00、393.60、396.00、406.00、408.00
第 6 组	31.5	25	359.80、362.00、372.00、374.00、393.80、396.00、406.00、408.00、428.00、429.70、440.00、442.00、462.00、463.60、474.00、476.00
第 7 组	38	100	497.00、500.00、509.70、512.00

对于 EPA 方法 1628 中指定的 65 种 PCB 同族体，在 5–1000 ppb 范围内的九个校准浓度下分别进行了三次分析，以确保准确性。同时，还分析了方法空白和系统空白，以确认是否存在任何潜在污染。此外，使用沙子基质代表高固体基质，通过八次重复测定来确定方法检出限 (MDL)。另外，对加标与未加标 65 种校准定量的 PCBs 的土壤样品进行了分析，以评估该方法在实际条件下的分析性能。其余 144 种同族体同样在沙子和土壤基质中进行了评估，但在本研究中未进行定量分析。实验中，沙子作为固体基质的对照。

结果与讨论

色谱图示例如图 1 和图 2 所示。图 1 显示了浓度为 50 ppb 的 65 种校准定量的 PCB 同族体与浓度为 40 ppb 的 32 种标记的 PCB 同族体的分离情况。图 2 显示了浓度为 50 ppb 的所有 209 种 PCB 同族体与浓度为 40 ppb 的 32 种标记的 PCB 同族体的分离情况。

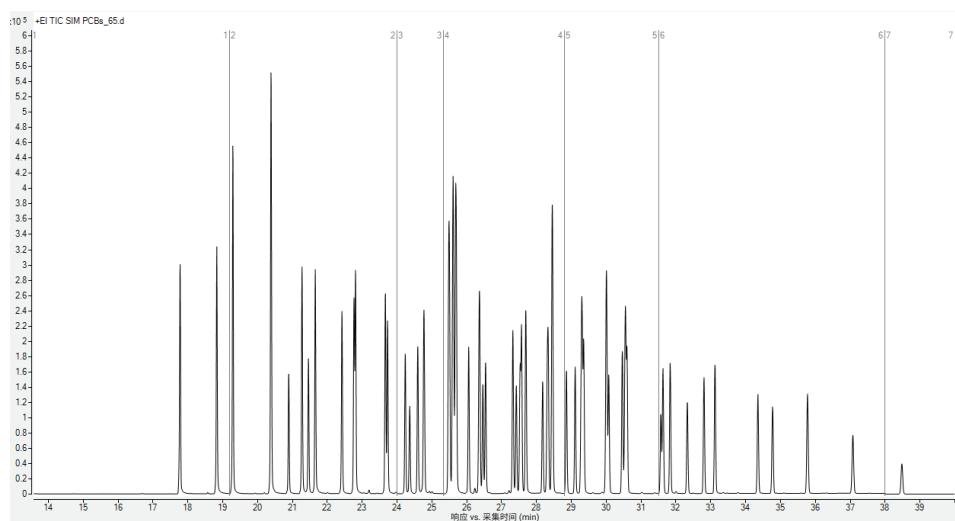


图 1. 按照 EPA 方法 1628，65 种校准定量的 PCB 同族体和 32 种标记的 PCB 同族体的分离情况

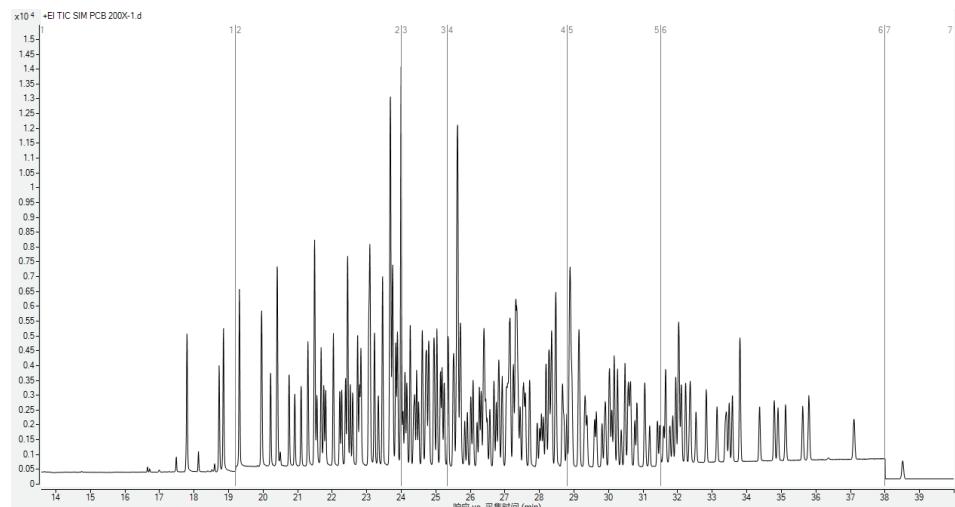


图 2. 按照 EPA 方法 1628，所有 209 种 PCB 同族体和 32 种标记的 PCB 同族体的分离情况

根据 EPA 方法 1628 的要求, PCB 同族体 28 和 31 必须实现色谱分离, 且两峰之间的峰谷必须低于较小峰高度的 80%, 如图 3 所示。此外, 该方法还要求 10 ppb 的 PCB 同族体 118 的信噪比 (S/N) 大于或等于 3:1。图 4 表明本研究满足该要求, 浓度为 10 ppb 的 PCB 同族体 118 的 S/N 为 6.1。

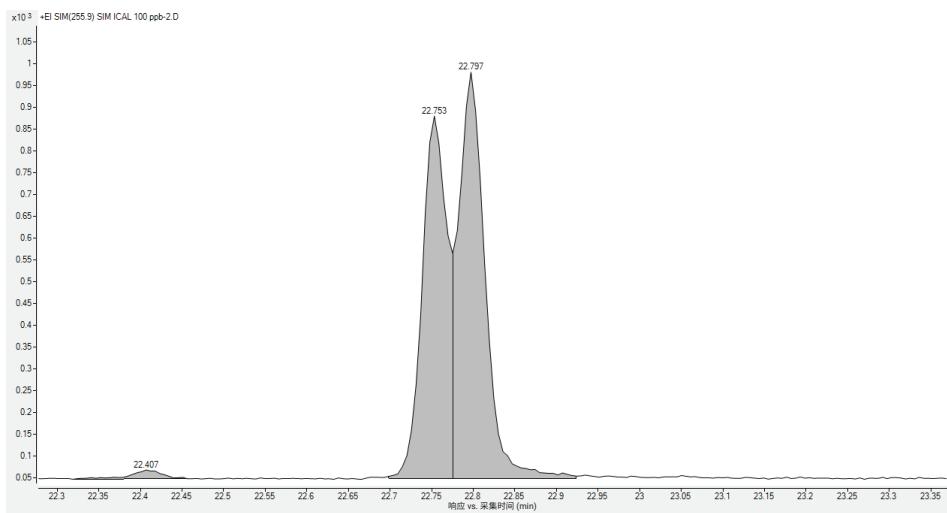


图 3. PCB 同族体 28 和 31 以大约 1:1 的比例混合

+EI SIM(325.8) SIM ICAL 10 ppb-1.D
Noise (Peak-to-Peak) = 15.0666; SNR (28.433 min) = 6.1

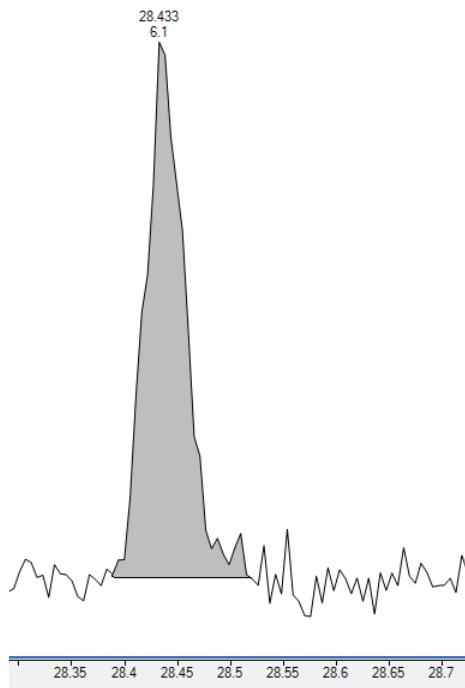


图 4. 10 ppb PCB 同族体 118 的谱图响应

按照 EPA 方法 1628 的要求，对 65 种 PCB 同族体建立了校准曲线。对于其中的每一种化合物，都生成了 5–1000 ppb 范围内的九点校准曲线 ($n = 3$)。图 5 至图 9 展示了其中五条校准曲线。这些曲线可代表全部 65 种 PCB 同族体的校准情况。同族体 28 和 31 获得了优异的校准曲线，尽管色谱分离度较低，高度氯代的同族体仍实现了出色的回收率和校准。选择 PCB 同族体 101 代表中等氯代程度同族体的校准情况。对于所有 65 种化合物，均获得了优异的线性相关性， $R^2 > 0.991$ 。平均响应因子 RSDs 为 0.906%–11.34%，满足 EPA 方法 1628 的要求 (RSD 必须小于 20%)。

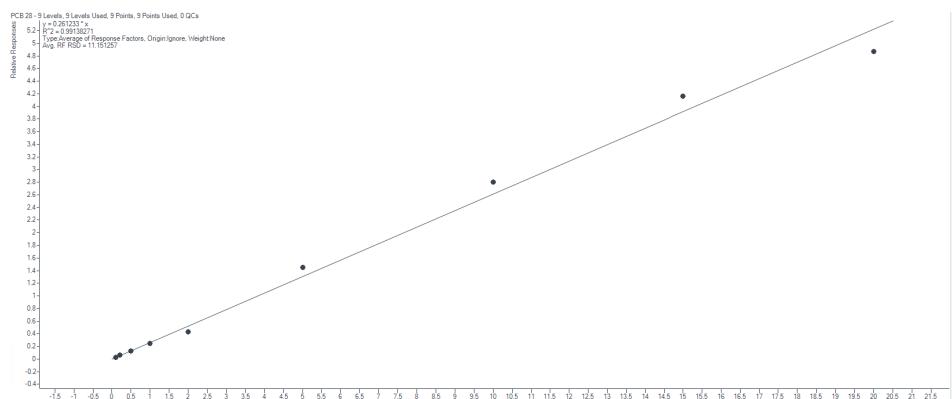


图 5. PCB 同族体 28 的校准曲线

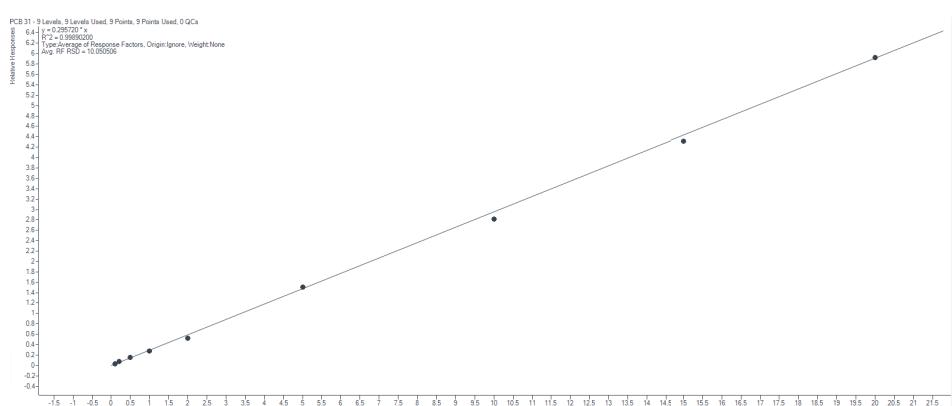


图 6. PCB 同族体 31 的校准曲线

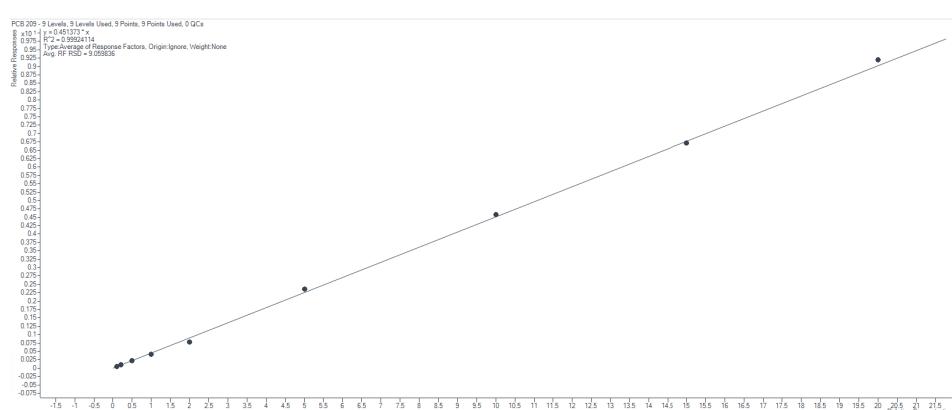


图 7. PCB 同族体 209 的校准曲线

为了确定各同族体的 MDL，按照方法中所述的流程对 10 g 干沙进行了提取处理。方法中规定的 MDL 范围为 < 0.01 ng/g 至 0.4 ng/g。通过沙子基质获得的 MDL 符合方法规定的标准要求。

我们对本地采集的土壤样品进行了前处理，并分析全部 209 种 PCBs 在样品中的存在情况。另外制备了加标土壤样品，添加了浓度为 10 ppb 的校准定量的 65 种 PCBs。原始土壤样品中未检测到 PCBs，65 种 PCBs 的加标回收率在 50%–150% 范围内。

结论

我们使用 Agilent 8890 GC 与 Agilent 5977C GC/MSD，按照 EPA 方法 1628 成功分析了 PCB 同族体。该方法采用低分辨 SIM 模式对 65 种同族体进行定量分析，同时能够检测所有 209 种同族体。本实验满足所有方法要求，包括线性、分离度和灵敏度等各项指标。

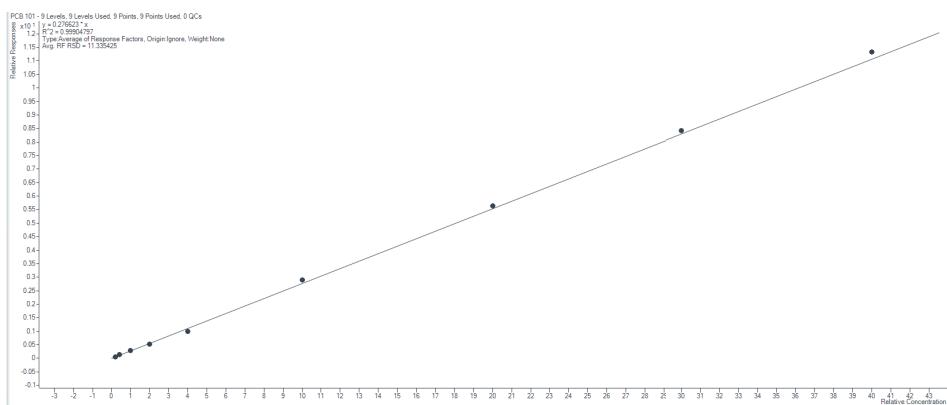


图 8. PCB 同族体 101 的校准曲线

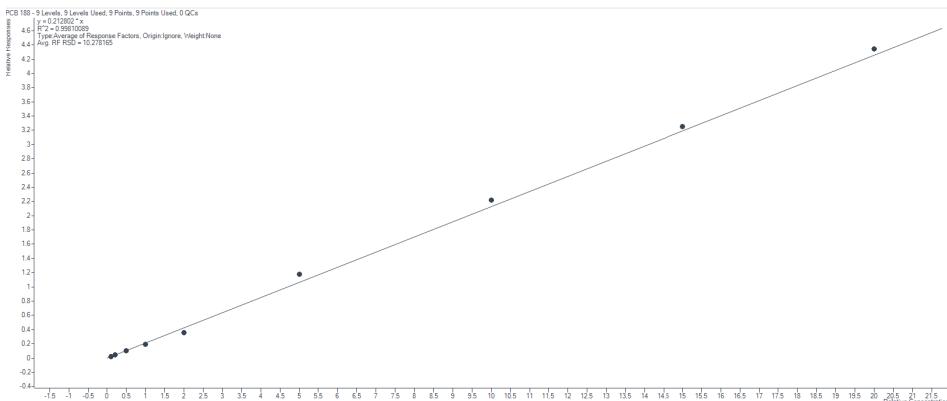


图 9. PCB 同族体 188 的校准曲线

参考文献

1. Learn about Polychlorinated Biphenyls. United States Environmental Protection Agency. 网站：<https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls> (2024 年 10 月 7 日访问)
2. Method 1628 Polychlorinated Biphenyl (PCB) Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by Low-resolution GC/MS using Selected Ion Monitoring. United States Environmental Protection Agency. 网站：https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-07/method-1628_pcbs-congener-by-low-resolution-gc-ms_july-2021.pdf (2024 年 10 月 7 日访问)

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

DE-003503

本文中的信息、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, 2025

2025 年 1 月 16 日, 中国出版

5994-8056ZHCN