

气相色谱 - 串级质谱法 (GC/MS/MS) 检测植物油中 7 种多氯联苯

李东刚¹, 李春娟¹, 史娟², 鞠福龙¹

(1. 黑龙江省质量监督检测研究院, 黑龙江 哈尔滨 150050;

2. 东北林业大学化学工程与工艺, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:利用离子阱气相色谱 - 质谱联用仪, 优化了色谱、质谱仪器参数, 建立了时间串联质谱 (MS/MS) 检测植物油中 7 种多氯联苯的方法。采用二级质谱检测技术, 保证了定性定量结果的可靠性, 同时有效的消除了基体干扰, 7 种多氯联苯的检测限分别为 0.0012、0.0016、0.0030、0.0028、0.0015、0.0016、0.0025 mg/kg, 方法的精密密度为 2.1% ~ 6.1%、回收率为 73% ~ 103%, 满足植物油中多氯联苯的检测需要, 同时可用于植物油的质量控制与分析。

关键词:串级质谱; 离子阱; 植物油; 多氯联苯; 污染控制

中图分类号: TS 207.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 7561 (2009) 04 - 0036 - 03

Testing 7 types of PCBs in vegetable oil by ion trap GC/MS/MS

LI Dong - gang¹, LI Chun - juan¹, SHI Juan², JU Fu - long¹

(1. Heilongjiang Academy of Quality Supervision and Inspection, Harbin Heilongjiang 150050;

(2. Department of Chemical Engineering and Technology, Northeast Forest University, Harbin Heilongjiang 150040)

Abstract: The methods for determination of seven kinds of PCBs in vegetable oil by ion trap GC/MS/MS were established and the parameters of it were optimized. The second order mass spectra was adapted to increase the reliability of the results and eliminate the interference of the matrix. The detection limits of the seven kinds of PCBs were 0.0012, 0.0016, 0.0030, 0.0028, 0.0015, 0.0016, 0.0025 mg/kg respectively. The precision of the method were 2.1% ~ 6.1%, the recovery rate was 73% ~ 103%. The method met the needs of determination so can be used as measure of quantity control and analysis for vegetable oil.

Key words: GC/MS/MS; ion trap; vegetable oil; PCBs; pollution control

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, 简称 PCBs) 是一组性质稳定、难以降解的有机污染物, 由于其危害持久, 并且可通过环境污染、食物链富集、接触性污染等多种方式危及人体健康, 因此多氯联苯已成为全世界重点研究和监控的有机污染物之一。目前, 多氯联苯的检测方法有 GC - ECD 法^[1]、同位素稀释高分辨质谱法^[2]、气相色谱 - 质谱联用 - 选择离子监测法 (SIM)^[3]、离子阱气相质谱联用法^[4]等。利用选择离子监测方法 (SIM) 虽然灵敏度高, 但基体干扰影响定性定量的准确性。

本文采用溶剂提取植物油, 利用离子阱气相色谱质谱联用仪的串级质谱 (MS/MS) 检测技术, 实现了大豆油、大豆色拉油、米糠油等 7 种植物油中多氯联苯的高灵敏同时检测, 回收率、检测限、精密密度等方法学指标满足检测植物油中多氯联苯的检测要求, 建立的方法应用于大豆油、大豆色拉油、米糠油等植物油的检测, 效果良好, 实验数据可用于植物油生产工艺的质量控制与污染的控制分析。

收稿日期: 2008 - 11 - 14

作者简介: 李东刚 (1976 -), 男, 辽宁朝阳人, 高级工程师。

1 材料与方 法

1.1 7 种多氯联苯的 IUPAC 命名、分子式以及系统命名

见表 1。

表 1 7 种多氯联苯的命名与结构信息

序号	IUPAC 命名	分子式	系统命名
1	PCB28	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	2,4,4 - 三氯联苯
2	PCB52	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	2,2,5,5 - 四氯联苯
3	PCB101	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	2,2,4,5,5 - 五氯联苯
4	PCB118	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	2,3,4,4,5 - 五氯联苯
5	PCB138	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	2,2,3,4,4,5 - 六氯联苯
6	PCB153	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	2,2,4,4,5,5 - 六氯联苯
7	PCB180	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	2,2,3,4,4,5,5 - 七氯联苯

1.2 主要仪器和试剂

1.2.1 主要仪器

PolarisQ 气相色谱质谱联用仪 (美国菲尼根公司产品, 操作软件为 Xcalibur 1.3 版, 质谱图库为 NIST02 版), 采用 HP - 5MS 色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

1.2.2 试剂

多氯联苯标准物质溶液 (浓度依次为 201、201、199、199、195、198、197 ng/g, 溶剂为异辛烷, 国家标

准物质研究中心制),正己烷,乙腈,异辛烷(均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司生产。

1.3 实验条件

色谱条件 载气:高纯氦气(99.9995%);柱流速:1.1 mL/min;汽化室温度:250;进样方式:不分流;进样量:2.0 μ L;柱温程序:初始温度 100,保持 1 min,以 8 /min 速率升温至 250,保持 5 min。

质谱条件 传输线温度:200;离子源温度:220;离子化方式:EI;电子能量:70 eV;延迟时间:14 min;检测方式:MS/MS,多氯联苯二级质谱参数见表 2。

1.4 植物油样品的处理

取植物油样品 2.50 g 于 50 mL 具塞比色管中,加入 5 mL 正己烷振荡溶解,然后加入乙腈 25 mL 充分振荡 5 min,充分静置后,将乙腈层转入具塞锥形瓶中;然后再加入 20 mL 乙腈充分振荡萃取,如此反复萃取两次,合并乙腈提取液,以用乙腈润洗的滤纸过滤,滤液在 50 水浴加热下以氮气流吹干,加入 1.00 mL 异辛烷溶解待测。

1.5 多氯联苯定量用标准溶液

利用异辛烷将标准物质储备液配制成为 50 ng/mL 的定量用标准溶液。

表 2 7 种多氯联苯的二级质谱分析参数

色谱峰序号	IUPAC 命名	预切割离子 / (m/z)	保留时间 / min	扫描时间间隔 / min	解离电压 / V	质量范围 / (m/z)	最大解离能	定量离子 / (m/z)	定性离子 / (m/z)
1	PCB28	256	14.47	14.0 - 15.0	1.5	140 - 260	0.45	186	186, 220, 151
2	PCB52	292	15.30	15.0 - 16.0	1.3	210 - 300	0.45	220	220, 222, 255
3	PCB101	326	17.52	16.0 - 18.0	1.5	240 - 335	0.45	256	254, 256, 289, 291
4	PCB118	326	19.13	18.5 - 19.5	1.7	240 - 335	0.45	254	254, 256, 296
5	PCB138	360	19.63	19.5 - 20.0	1.5	270 - 370	0.45	290	288, 290, 323, 325
6	PCB153	360	20.25	20.0 - 21.5	1.5	270 - 370	0.45	290	288, 290, 323, 325
7	PCB180	394	22.37	21.5 - 23.0	1.5	300 - 400	0.45	360	322, 324, 359

2 结果与讨论

在上述仪器条件下获得多氯联苯混合标样的 MS/MS 总离子流图(见图 1)、二级质谱图(见图 2)、典型样品的 MS/MS 总离子流图(见图 3)、添加 8 μ g/kg 7 种多氯联苯的植物油样品 MS/MS 总离子流图(见图 4)。

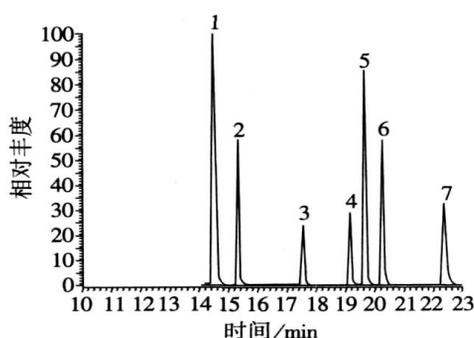


图 1 多氯联苯混合标样的 MS/MS 总离子流图

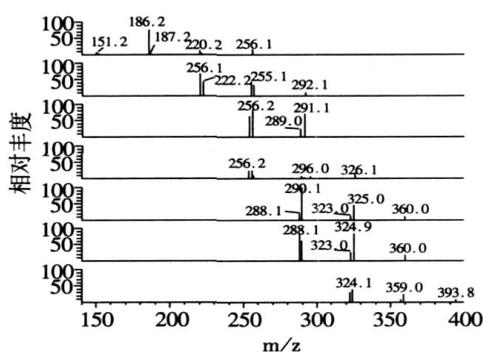


图 2 多氯联苯混合标样的二级质谱图

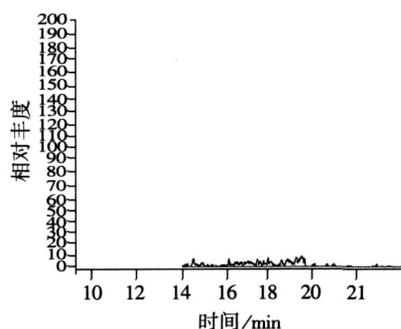


图 3 典型植物油样品的 MS/MS 总离子流图

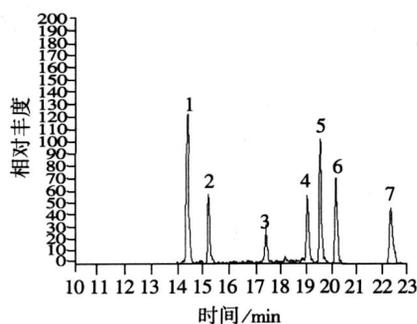


图 4 添加多氯联苯(8 μ g/kg)植物油样品的 MS/MS 总离子流图

2.1 方法的检测限

用不含多氯联苯的植物油样品提取液作为基质溶液,配制 0.020 mg/L 的标准溶液进样测试,获取 MS/MS 总离子流图后,按表 2 提取定量离子,以信噪比 $S/N=3$ 计算,结合样品处理过程,方法检测 7 种多氯联苯的检测限 LODs 见表 3。

2.2 回收率、精密度实验

分取添加 7 种多氯联苯(添加水平分别为 $X_1 =$

0.020 mg/kg, $X_2 = 0.050$ mg/kg) 的植物油样品各 6 份, 利用上述处理方法进行提取测定, 以实测值与添

加值 X 的比值作为回收率 R, 以 6 次实测值的相对标准偏差 RSD 表征方法的精密度, 实验结果见表 3。

表 3 方法的检测限、回收率和精密度

序号	IUPAC 命名	X_1 /(mg/kg)	R_1 /%	RSD_1 /%	X_2 /(mg/kg)	R_2 /%	RSD_2 /%	LODs /(mg/kg)
1	PCB28	0.020	88	4.6	0.050	86	3.7	0.0012
2	PCB52	0.020	85	5.0	0.050	103	4.6	0.0016
3	PCB101	0.020	73	6.1	0.050	78	4.8	0.0030
4	PCB118	0.020	87	4.8	0.050	96	4.1	0.0028
5	PCB138	0.020	84	4.2	0.050	88	3.2	0.0015
6	PCB153	0.020	78	3.6	0.050	94	2.7	0.0016
7	PCB180	0.020	83	5.0	0.050	88	4.1	0.0025

实验结论: 方法的回收率为 73% ~ 103%, 方法的精密度在 2.7% ~ 6.1% 之间。

2.3 多氯联苯的定性

除采用保留时间定性外, 本方法主要针对二级质谱图, 提取定性特征离子峰之后, 利用相对丰度值比例进行定性。

3 结论

串级质谱法 (MS/MS) 是一种确证能力强的质谱定性定量扫描方法, 通过选定特征离子, 在一定条件下激发, 产生多个特征离子峰获得该特征离子的二级质谱, 进一步提取特征离子进行定性和定量, 因此可以有效的消除基体干扰, 提高定性定量的可靠性。

实验室同时比较了 SIM 法和 MS/MS 法。对于 SIM 法样品基体有干扰, 无法获取准确的定性定量结果; 而采用 MS/MS 方法, 样品添加 8μg/kg 的多氯联苯, 实验仍获取了良好效果 (见图 4)。

参考文献:

[1] 陈哲, 张继义. ECD - 气相色谱法测定花生油中微量多氯联苯 [J]. 光谱实验室, 2006, 25 (2): 233 - 235.
 [2] 姜杰, 张建清, 蒋友胜, 等. 高分辨质谱法测定海鱼中二恶英和多氯联苯 [J]. 中国公共卫生, 2004, 20 (11): 1358 - 1359.
 [3] 李娟, 高丹. 超声波萃取 - GC/MS 法测定土壤中多氯联苯 [J]. 环境检测管理与技术, 2007, 19 (6): 31 - 32.
 [4] 方杰, 王凯雄. 气相色谱 - 离子阱质谱法测定海洋贝类中多残留有机氯农药、多氯联苯合多环芳烃 [J]. 分析化学, 2007, 35 (11):

1607 - 1613. **完**

米加工厂的福音

——营养强化大米项目

我国2/3的人口是以大米为主食, 营养强化大米的问世, 对提高全民人口素质, 具有十分重要的意义。利用碎米加工成营养强化大米, 利润极高, 市场潜力巨大。

设备投资80万元, 厂房面积300m², 用电50KW, 每吨加工成本200元, 年产大米2000~5000吨, 当年即可收回投资。

合肥国丰粮油食品机械设备有限公司
 电话: 13956045999 0551-5219230



挤压机
압출기

挤压机技术参数 기술사양	
品名/모델명	ASE120
主电机功率/주요모터용량 (kw)	5.5
螺杆转速/나출회전 (rpm)	350
螺杆直径/나출직경 (mm)	30
长短比最大値/나출비최소치	48
螺杆长度/나출길이 (mm)	1200
产量/기술사양 (kg/h)	500
重量/중량 (kg)	750



干燥机
건조기

干燥机技术参数 기술사양	
品名/모델명	ADW1.5x8
筒体直径/입출구 (m)	1.6
干燥筒长/건조통길이 (m)	8
筒内压/흡기압력 (mpa)	0.2-0.8
筛网厚度/보조망두께	10-80(mm)
产量/기술사양 (kg/h)	500
风机功率/선풍기용량 (kw)	9.9
设置总功率/설비전체용량 (kw)	11.4