

# 鱼油中多氯联苯的气相色谱-质谱(GC/MS)分析

许 华<sup>1</sup>, 易 荣<sup>2</sup>, 陈大舟<sup>2</sup>, 李 蕾<sup>1</sup>, 方 向<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学, 北京 100029;

2. 国家标准物质研究中心, 北京 100013)

**摘要:** 采用凝胶渗透色谱法(GPC)和 Florisil 土填充的 SPE 小柱对鱼油样品进行净化处理, 应用 GC/MS 的分段选择性离子监测(SM)定性定量分析。结果表明: SM 法可以定性分析鱼油实际样品中 31 种多氯联苯, 检测限为 10~100 fg, 定量分析了其中的七种用来监测海洋受污染程度的多氯联苯。

**关键词:** 质谱学; 多氯联苯分析; 气相色谱-质谱(GC/MS); 鱼油

**中图分类号:** O 657.63; O 625.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003)01-261-05

近年来人类不断地通过饮食接触到多氯联苯(PCBs), 其中鱼油中能检测到多种 PCBs。PCBs 因其致癌性, 在环境中的稳定性以及能通过食物链富集, 引起广泛的注意。

PCBs 有 209 种同族体, 其分子结构和物理化学性质很接近, 只用一根柱子不能将所有的 PCBs 都分开, 早先测定 PCBs 的方法, 如各峰加和、特征峰定量等已远不能满足当前 PCBs 的毒理和迁移等方面的研究。因此有关前沿研究要求 PCBs 的分析必须由测定总量的水平提高到测定同族体和异构体的水平上来, 单个 PCBs 同族体的定性和定量分析是有必要的<sup>[1]</sup>。在 PCBs 的痕量分析方面, 国内外有许多报道, 例如用多维气相色谱法进一步分离共流出的 PCBs<sup>[2]</sup>, 用色谱-质谱联用法也可以将一些色谱未能分开的峰进行检测, 其中质谱的方法又有多种, 如多级质谱法<sup>[3]</sup>、选择性离子监测法、多离子监测法和负离子化学电离法等<sup>[3]</sup>。用选择性离子监测法能进一步检测共流出的 PCBs 的同族体, 其检测限可以比全扫描降低一个数量级<sup>[4]</sup>。

本工作应用现在具有发展潜力的凝胶渗透色谱法(GPC)和固相萃取(SPE)净化样品, 应用

GC/MS 的分段 SM 法定性定量测定痕量的 PCBs, 并将其应用在实际的鱼油样品中。

许多国家用七种 PCBs(PCB  $m/z$  28、52、101、118、153、138、180)的含量来监测海洋受污染的程度, 本工作拟将鱼油中能测到的 PCBs 进行定性的研究, 并对以上 7 种 PCBs 进行定量测定<sup>[5]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

质谱仪器: TraceGC-Polara Q 型气相色谱-质谱联用仪器; AS2000 型自动进样器: 美国 Finnigan 公司产品; GPC 装置: 长 30 cm, 内径 1.5 cm; Bio-Beads: S-X3 200-400 目作凝胶柱填充物质; SPE 装置: 6 mL (1 g) LC-Florisil 小柱, 美国 SUPELCO 公司产品。

### 1.2 主要试剂

(1) PCB 标样: PCB (溶剂为正己烷) 参考样品: 国家海洋环境监测中心提供; 含量参考值由标物中心给出, 列于表 1。

(2) 稀释 100 倍的 PCB 参考样品: 将 PCB 参考样品用异辛烷稀释至 100 倍。三种 Aroclor

收稿日期: 2002-10-22

作者简介: 许华(1976~), 女(汉族), 山东菏泽人, 硕士研究生, 应用化学专业

E-mail: xuhua1976@sohu.com



的混合标样(溶剂为甲醇):以  $V(\text{Aroclor 1242}) : V(\text{Aroclor 1254}) : V(\text{Aroclor 1260}) = 1 : 2 : 2$  混合的标样,其中 Aroclor 1242、Aroclor 1254 和 Aroclor 1260 浓度各为 181.0、102.3 和 107.6 mg/L。标样购自国家环境保护总局标准样品研究所。

表 1 PCB 参考样品

Table 1 PCB reference samples

| 编号(U PAC)<br>(Sample no.) | $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$<br>(Content) |
|---------------------------|--|
| 28                        | 1.01   |
| 52                        | 1.18   |
| 155                       | 1.09   |
| 101                       | 1.09   |
| 112                       | 0.95   |
| 118                       | 1.00   |
| 153                       | 1.00   |
| 138                       | 0.93   |
| 180                       | 0.78   |
| 198                       | 0.78   |

(3) 有机溶剂: 正己烷: HPLC 级, 美国 Tedia 公司产品; 丙酮: 分析纯, 北京化工厂产品; 异辛烷: HPLC 级, 美国 Tedia 公司产品; 环己烷: 分析纯, 北京化工厂产品; 乙酸乙酯: 分析纯, 北京化工厂产品。

### 1.3 样品的前处理<sup>[6-8]</sup>

将样品加入 GPC 中, 以  $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{环己烷}) = 1 : 1$  将 PCBs 淋洗下来, 淋洗液经旋转蒸发, 转移后定量至加样的体积, 然后进样到活化好的 Florisil 土填充的 SPE 小柱中, 用正己烷将 PCBs 洗脱。将洗脱液吹扫, 定容至样品的体积。准备引入 GC/MS。

### 1.4 回收率实验

500  $\mu\text{L}$  PCB 稀释 100 倍制作参考样品, 依次经过 GPC 和 SPE 的步骤与样品的前处理相同。经过 GPC 和 SPE 处理的 PCB 28、52、101、118、153、138、180 七种多氯联苯的回收率为 77% ~ 84%。

### 1.5 仪器的操作条件

#### (1) GC/MS 条件

色谱柱: RTX-5MS, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ; 载气: 高纯氦气; 程序升温: 初始温度 80  $^{\circ}\text{C}$ , 保留 1 min, 升温速度 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 至 180  $^{\circ}\text{C}$ , 升

温速度 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 至 250  $^{\circ}\text{C}$ , 保留 5 min; 进样: 不分流进样 1  $\mu\text{L}$ ; 进样口温度 260  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气流速 1.0 mL/min; 传输线温度 250  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### (2) 质谱条件

离子源 EI, 70 eV, 温度 210  $^{\circ}\text{C}$ ; 接收值(Acquisition threshold): 0; 起始时间(Start time): 5 min; 调频方式(Tune file): 自动; 电子倍增断开(Multiplier offset): 0; 微扫描(Microscan): 3; 离子最大采集时间(Max ion time): 25 ms;

### 1.6 质谱扫描条件的选择及结果

先用全扫描(扫描范围  $m/z$  50~500)分析 PCB 参考样品和三种 Aroclor 的混合标样, 确定 PCBs 的保留时间  $t_R$ <sup>[9]</sup>, 分别示于图 1 和 2。分别用选择  $m/z$  222、256、292、326、360、396、430 重建三种 Aroclor 混合标样的色谱图, 结果示于图 3, 分析 PCB 参考样品时质谱的扫描检测条件列于表 2。

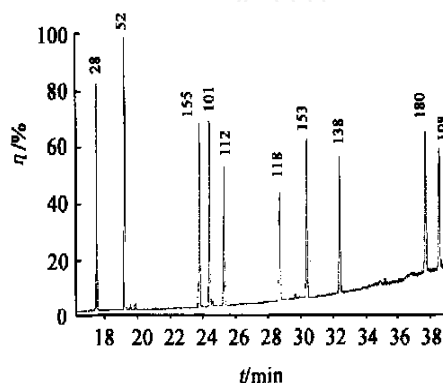


图 1 PCB 参考样品的质谱 TIC 色谱图

Fig 1 TIC chromatogram of PCB reference sample

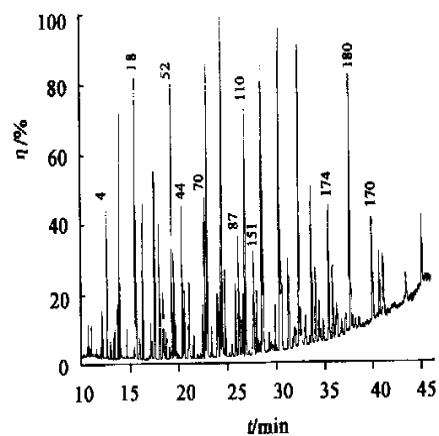


图 2 三种 Aroclor 的混合标样质谱 TIC 色谱图

Fig 2 TIC chromatogram of mixed standard sample of three Aroclor

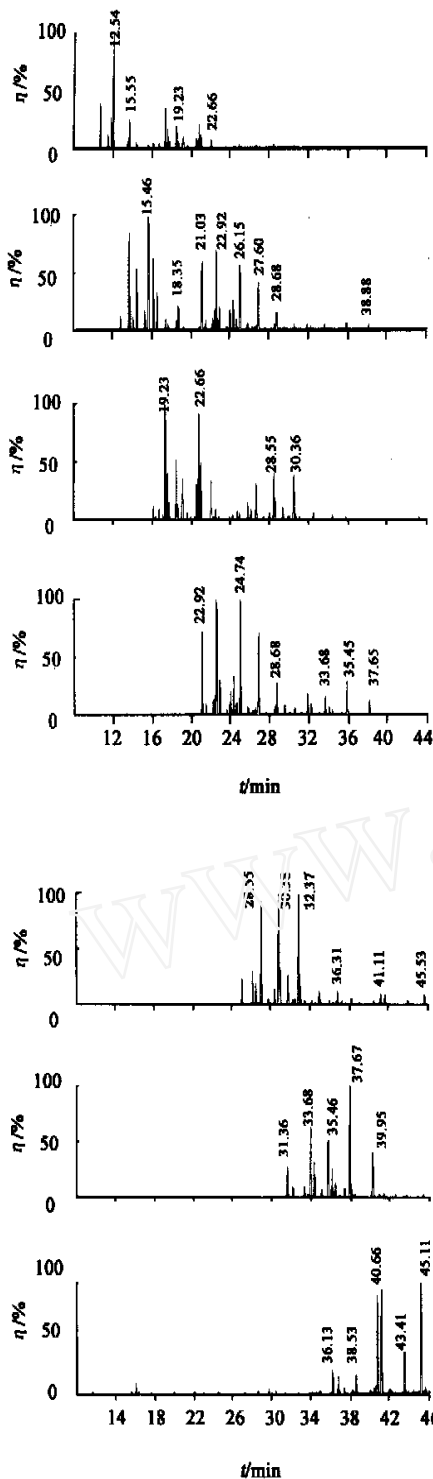


图 3 三种 Aroclor 的混合标样的重建色谱图

Fig 3 Reconstructed chromatogram of mixed standard sample of three Aroclor

表 2 PCB 参考样品质谱选择离子监测条件  
Table 2 SM condition of PCB reference sample in MS analysis

| t/min | 选择离子/amu<br>(Selection ion) |
|-------|-----------------------------|
| 16.0  | 256                         |
| 18.5  | 292                         |
| 21.0  | 326                         |
| 24.0  | 256                         |
| 29.5  | 360                         |
| 35.0  | 396                         |

## 2 结果与讨论

### 2.1 外标法定量

经过初步分析, 稀释 100 倍的 PCB 参考样品与样品中 PCBs 的含量接近, 因此用做标准, 用自动进样器进样分析参考样品和样品。经过实验分析, 自动进样器的进样的绝对标准偏差小于 5%, 用峰面积定量计算样品中 PCBs 的含量。

### 2.2 仪器的检测限

仪器分析标样的检测限 (2 倍信噪比): 用 SM 法分析时检测限为 10~ 100 fg, 而用 TIC 色谱的检测限为 1~ 10 pg (扫描范围  $m/z$  50~ 500)。

### 2.3 实际样品的分析

所用样品为英国政府化学实验室 (L. G. C.) 提供的鳕鱼肝油样品。样品经净化处理后, 用 GC/MS 测量。分析结果示于图 4~ 7。

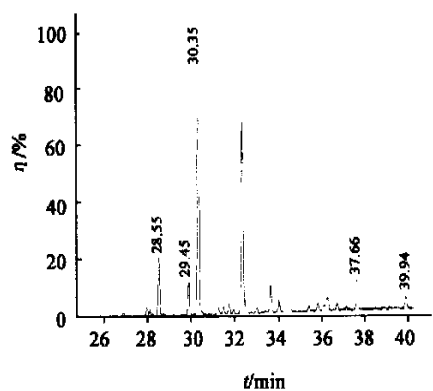


图 4 鱼油样品中二氯和六氯取代的 PCBs 的色谱图

(分析时间 10~ 24 min, 选择离子为  $m/z$  222;  
分析时间 24~ 51 min, 选择离子为  $m/z$  360)

Fig 4 Chromatogram of PCB<sub>2</sub> and PCB<sub>6</sub> in fish oil sample

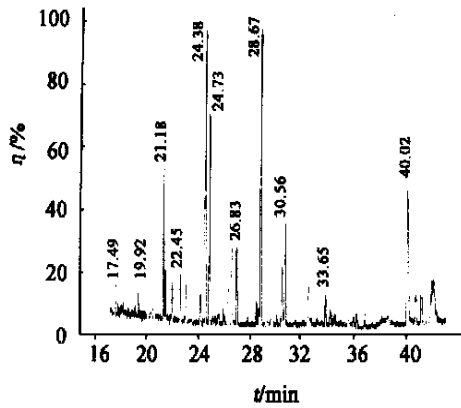


图 5 鱼油样品中三氯和八氯取代的 PCBs 的谱图  
(分析时间 14~ 34 m in, 选择离子为  $m/z$  256;  
分析时间 34~ 51 m in, 选择离子为  $m/z$  430)

Fig 5 Chromatogram of PCB<sub>3</sub> and PCB<sub>8</sub>  
in fish oil sample

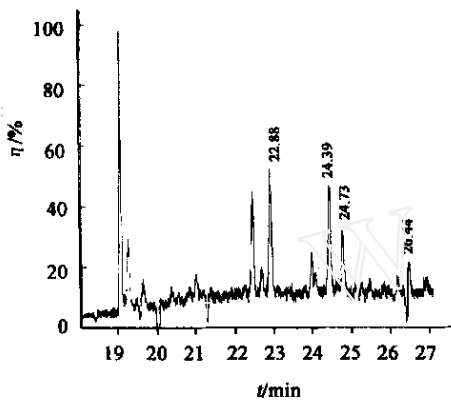


图 6 鱼油样品中四氯取代的 PCBs 的谱图  
(分析时间 16~ 51 m in, 选择离子为  $m/z$  292)

Fig 6 Chromatogram of PCB<sub>4</sub> in fish oil sample

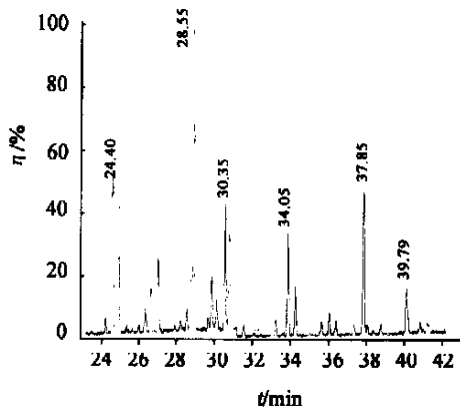


图 7 鱼油样品中五氯和七氯取代的 PCBs 的谱图  
(分析时间 20~ 31 m in, 选择离子为  $m/z$  326;  
分析时间 34~ 51 m in, 选择离子为  $m/z$  396)

Fig 7 Chromatogram of PCB<sub>5</sub> and PCB<sub>7</sub>  
in fish oil sample

### (1) 定性分析

根据图 3, 确定了分段选择性离子监测法, 用这种方法分析鱼油实际样品, 得到结果示于图 4~ 7, 其中分析时间和选择离子在图上说明, 将样品色谱峰的保留时间与图 2 中的峰的保留时间对照进行定性, 对照结果列于表 3。由图 4~ 7 看到定性分析出鱼油样品中的 31 个色谱峰。

### (2) 定量分析

本工作采用单点法外标定量法计算鱼油样品中七种 PCBs 的浓度, 以稀释 100 倍的 PCB 参考样品为标准定量, 结果列于表 4。

表 3 样品峰的保留时间与标样中相应峰的  
保留时间对照表

Table 3 Retention time of PCBs in fish oil sample  
and standard sample

| U PAC 编号<br>(Sample no.) | $t_R$ /m in | $t_R$ (sam)/m in |
|--------------------------|-------------|------------------|
| 28                       | 17.49       | 17.49            |
| 48                       | 19.61       | 19.62            |
| 52                       | 19.23       | 19.23            |
| 61                       | 22.43       | 22.43            |
| 46                       | 19.03       | 19.00            |
| 86                       | 25.80       | 25.80            |
| 87                       | 26.15       | 26.16            |
| 90                       | 24.73       | 24.74            |
| 101                      | 24.40       | 24.40            |
| 110                      | 26.83       | 26.84            |
| 117                      | 26.45       | 26.44            |
| 118                      | 28.68       | 28.68            |
| 129                      | 33.05       | 33.04            |
| 153, 132                 | 30.35       | 30.36            |
| 138, 163, 164            | 32.38       | 32.38            |
| 146                      | 29.92       | 29.92            |
| 149                      | 28.55       | 28.55            |
| 151                      | 27.69       | 27.69            |
| 158                      | 32.55       | 32.57            |
| 159                      | 33.66       | 33.68            |
| 167                      | 36.29       | 36.31            |
| 170                      | 39.95       | 39.94            |
| 171                      | 36.20       | 36.21            |
| 172, 192                 | 37.16       | 37.17            |
| 174                      | 35.44       | 35.45            |
| 177                      | 35.85       | 35.86            |
| 180                      | 37.65       | 37.66            |
| 187, 182                 | 33.67       | 33.68            |
| 191, 193                 | 37.85       | 37.87            |
| 196, 203                 | 41.07       | 41.09            |
| 201                      | 40.63       | 40.66            |

表 4 鱼油样品中七种 PCBs 定量分析结果

Table 4 Quantitative analysis result of seven PCBs in fish oil sample

| 编号(IUPAC)<br>(Sample no.) | $\rho/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$<br>(Content) |
|---------------------------|--|
| 28                        | 0.73   |
| 52                        | 1.23   |
| 101                       | 6.00   |
| 118                       | 20.6   |
| 153, 132                  | 20.6   |
| 138, 163, 164             | 16.8   |
| 180                       | 60.0   |

### 3 结论

用分段选择性离子监测法分析鱼油中的 PCBs, 可以将仅用色谱法不能分开的一些 PCBs 检测出来, 检测限为 10~100 fg, 用此方法做实际鱼油样品时, 定性检测出 31 个 PCBs 峰, 并定量计算了七种用来监测海洋受污染程度的 PCBs, 结果表明鱼油已经受到了严重的污染。

### 参考文献

- [1] Johansen HR. Determination of PCBs in Biological Samples Using On-Line SFE-GC[J]. *J Anal Chem*, 1992, 344: 486~491.

- [2] Kannan B. Chromatographic Techniques in Accurate Analysis of Chlorobiphenyls [J]. *J Chromatogr*, 1993, 642: 425~434.
- [3] Hess P. Critical Review of the Analysis of Non- and Mono-Ortho-Chlorobiphenyls [J]. *J Chromatography A*, 1995, 703: 417~465.
- [4] Haraguchi K. Personal Communication, University of Stockholm.
- [5] Russell M, Kinghorn J. High Resol Chromatogr, 1996, 19: 622~626.
- [6] Restek Corporation Florisil(r) SPE Cleanup for Organochlorine Pesticides & PCBs Environmental Applications Note: 59562.
- [7] Donald P Goodspeed. Determining Organohalides in Animal Fats Using Gel Permeation Chromatographic Cleanup: Repeatability Study [J]. *J Assoc Off Anal Chem*, 1991, 74(2): 388~394.
- [8] 徐蓓, 邵明武, 方向, 等. 同位素稀释质谱法用于 CCQM-K21 (鱼油中 p,p'-DDT) 关键比对测量 [J]. *质谱学报*, 2001, 22(4): 24~30.
- [9] Ballschmieder K, Zell M. Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography [J]. *Fresenius Z Anal Chem*, 1980, 302: 20.

## Determination of PCBs in Fish Oil by GC/MS

XU Hua<sup>1</sup>, YI Rong<sup>2</sup>, CHEN Da-zhou<sup>2</sup>, LI Lei<sup>1</sup>, FANG Xi-ang<sup>2</sup>

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. National Research Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013, China)

**Abstract** Fish oil sample is passed through GPC and SPE (Florisil) to be purified, and then determined by subsection SM of GC/MS as quantitative analysis and qualitative analysis method. The results show that detection limit in the SM mode is 10~100 fg. This method can determine 31 chromatogram peaks of PCBs qualitatively and 7 chromatogram peaks of PCBs quantitatively, which can be used to indicate how the marine has been contaminated.

**Key words** mass spectrometry; analysis of PCBs; GC/MS; fish oil