

GC/MS 检测环境中多氯联苯

陈正夫 陈 开 蒋 琦

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室 同济大学化学系)

多氯联苯(简称 PCB)是由一组氯化联苯同系物和异构体组成的合成工业品,由于稳定的 PCB 半衰期在 40 年左右,在环境中不易降解,PCB 污染已遍及全球。动物实验表明,PCB 具有致畸、致癌、致突变的性质与结构有关,其中,共平面侧位存在氯的 PCB 具有类二噁英毒性,因此美国 EPA、德国、荷兰等国已将 PCB 列入环境优先监测项目,同时建立配套标准分析方法。尽管样品基体不同,前处理有一些差异,但分析步骤基本相仿,都采用毛细管色谱柱分离,然后用质谱或电子捕获测定 PCB 总量。

多氯联苯由 209 个异构体组成,结构相似,单用一根柱难以全部分离。目前使用最普遍 DB-5 柱存在 45 对难以分离^[1]。本文从提高 PCB 分析法选择性角度,探讨如何扩大重叠峰鉴定范围,使剧毒 PCB 检测成为可能。

1 多氯联苯质谱行为:

多氯联苯质谱图的特点:

(1): PCB 存在联苯 π 键,其在质谱仪的离子源中,经电子电离失去电子成为稳定分子离子,PCB 分子离子峰具有较高丰度。

(2): PCB 含氯离子数 $N=X+Y$, N 可以从 1 到 10,氯离子 M 存在 $M+2$ 同位素峰,同位素峰数和丰度可以从 $(a+b)^n$ [2]求得。PCB 特征离子通常采用三个最强离子

(3): PCB 的裂解主要是 α 型脱氯。

裂解二个氯反应几率大于一个氯,因此质谱图中脱一个氯的峰一般可以忽略不计。因此含氯数为 N 的 PCB 质谱的主要峰由 N , $N-2$ 同位素峰组成, m/z 为偶数。

按 PCB 质谱特点,按质谱特征离子和色谱保留时间相结合技术,作者提出:在 PCB 混合物中以含氯多 PCB 先开始逐一检索。从质谱图可见:多氯联苯重叠峰按含氯数目差异分成三类,即含氯相同、相差一、相差二。

质谱优于 ECD 电子捕获检测器选择性不仅表现在 MS 分子量和含氯原子数上,同时可发现 $(N+1)$ 氯原子 PCB 对 N 氯 PCB 峰没有影响。即使色谱峰重叠,质谱峰也不重叠,因此 $(N+1)$ 氯原子 PCB 对 N 氯 PCB 峰的影响一般可以忽略不计。如果存在 $(N+2)$ PCB 与 N -PCB 重叠,也可以利用特征离子色谱作判别。但是,含氯数目相同 PCB 的异构体在质谱上相异不大,当需要检索 PCB 浓度在检测限附近,而重叠 $(N+1)$ PCB、 $(N+2)$ PCB 浓度较高时,用活性炭分离、富集共平面 PCB 是一个确实可行办法。

2 色谱行为:

多氯联苯异构体色谱信息差异弥补质谱检索不足。本文作者提出质谱检索与色谱容量因于 $\log k'$ 联合测定多氯联苯方法,以 EPA525、Aroclor 1016\1232\1248\1260

标准样品在 GC / MS 定温条件下,测出 102 个 PCB 不同温度下 A、B,从 A、B 建立 $\log k' = A + B / T$ 关系。 $\log k'$ 值可用 6 个个别 PCB 定标和 102 个文献值进行验证,验证结果误差在允许范围之内。

作者将方法应用于环境土壤监测,环境评价重点是类二噁英和优先监测物,对毒性不高的 PCB 往往以重叠峰混合物计算,因此 DB-5 柱上仅仅只有 173 / 157 / 201 等四对重叠峰对 PCB 个别测定有干扰。应用 $\log k' = A + B / T$ 关系,可计算 173, 157, 201 在三种不同毛细管柱上的 $\log k'$ 值(表一)。

应用 DB-5 和 FFAP 二根毛细管双柱测定,根据 $\log k'$ 不同鉴别 PCB173, 157, 201, 因此 $\log k'$ 可以成为测定 PCB 异构体主要辅助手段。

参考文献(略)

表 1 三种不同毛细管色谱柱的 $\log k'$ 值

Table 1 Hard-separated chromatographic coules and mass spectra chracteristic ions of PCBs homologous isomers

	DB-5 柱	RTX 柱	FFAP 柱
PCB 157	2.124	2.479	2.708
PCB 173	2.119	2.043	2.231
PCB 201	2.093	2.031	2.034

GC/MS ANALYSIS OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN ENVIRONMENT

CHEN Zhengfu, CHEN Kai, JIANG Qi

Polychlorinated biphenyls in environment are analyzed by GC/MS in this paper. The method to enhance the selectiveness of analysis and the possibility of identification of overlapped peaks in chromatogram are discussed in detail.