

城镇水系统全流程水质监测技术专栏

吴艳龙, 张琪雨, 冯秋仪, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定原水和饮用水中的 18 种多氯联苯[J]. 净水技术, 2025, 44(3): 193-200.

WU Y L, ZHANG Q Y, FENG Q Y, et al. Determination of 18 types of polychlorinated biphenyls for raw water and drinking water by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(3): 193-200.

固相萃取-气相色谱-质谱法测定原水和饮用水中的 18 种多氯联苯

吴艳龙, 张琪雨*, 冯秋仪, 张祥汉, 任柯柯

(珠海市供水与排水治污中心, 广东珠海 519000)

摘要 【目的】为提高固相萃取-气相色谱-质谱法测定水源水和生活饮用水中多氯联苯(PCBs)的回收率与检测效率,文章建立了应用固相萃取-气相色谱串联质谱同时测定水源水和生活饮用水中 18 种 PCBs 的分析方法。【方法】样品经调整活化步骤的 HLB 固相萃取小柱萃取后,浓缩直接进气相色谱-质谱联用仪进行分析,使用电子轰击电离源电离,Agilent HP-5 ms 色谱柱(长为 30 m,内径为 0.25 mm,膜厚度为 0.25 μm)进行分离,选择离子检测模式进行扫描。【结果】结果显示:18 种 PCBs 在 0.05~200.00 $\mu\text{g/L}$ 的不同线性范围均呈现良好的线性关系(相关系数=0.997 9~0.999 4),方法检出限为 0.029~1.300 ng/L 。对水源水(加标 60 ng/L)和出厂水(加标 30 ng/L)实际样品的 18 种 PCBs 加标回收率分别为 65.5%~108.0%和 81.3%~131.0%。测定低质量浓度(40 ng/L)、中质量浓度(100 ng/L)、高质量浓度(160 ng/L)纯水加标样品的相对误差分别为-4.5%~5.0%、-5.9%~8.0%和-6.3%~8.1%,相对标准偏差分别为 1.5%~9.4%、1.7%~13.0%和 2.0%~12.0%。【结论】该检测方法灵敏度能满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)标准限值要求,具有操作简单、效率高、灵敏度高等优点,适用于水源水和生活饮用水中多氯联苯的检测。

关键词 固相萃取 气质联用 原水 饮用水 多氯联苯

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)03-0193-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.03.023

Determination of 18 Types of Polychlorinated Biphenyls for Raw Water and Drinking Water by Solid Phase Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WU Yanlong, ZHANG Qiyu*, FENG Qiuyi, ZHANG Xianghan, REN Keke

(Zhuhai Water Supply and Drainage Pollution Control Center, Zhuhai 519000, China)

Abstract [Objective] In order to improve the recovery and detection efficiency of polychlorinated biphenyls (PCBs) in source water and drinking water using solid-phase extraction gas chromatography-mass spectrometry, this paper established an analytical method for simultaneously determining 18 types of PCBs in source water and drinking water using solid-phase extraction gas chromatography-mass spectrometry. [Methods] After adjusting the activation steps, the sample was extracted by HLB solid-phase extraction small column and concentrated for analysis by gas chromatography-mass spectrometry. The sample was ionized using an electron impact ionization source and separated using an Agilent HP-5 ms chromatography column (30 m, 0.25 mm inner diameter, 0.25 μm membrane thickness). Scanning was conducted in selected ion monitoring mode. [Results] Result revealed that the 18 types of polychlorinated biphenyls exhibited excellent linear relationships within the range of 0.05 $\mu\text{g/L}$ to 200.00 $\mu\text{g/L}$ (related

[收稿日期] 2024-05-15

[基金项目] 广东省自然科学基金项目(2021A1515010365)

[作者简介] 吴艳龙(1984—),男,博士研究生,高级工程师,研究方向为环境污染、监测以及治理,E-mail:365414826@qq.com。

[通信作者] 张琪雨(1991—),女,高级工程师,研究方向为水质监测与评价,E-mail:316591416@qq.com。

coefficient is 0.997 9 to 0.999 4), with detection limits ranging from 0.029 ng/L to 1.300 ng/L. The recovery rates for the actual samples of source water (spiked at 60 ng/L) and finished water (spiked at 30 ng/L) spiked with 18 types of PCBs were 65.5% to 108.0% and 81.3% to 131.0%, respectively. The relative errors for the low (40 ng/L), medium (100 ng/L), and high (160 ng/L) concentration pure water spiked samples were -4.5% to 5.0%, -5.9% to 8.0%, and -6.3% to 8.1%, respectively, with relative standard deviations of 1.5% to 9.4%, 1.7% to 13.0%, and 2.0% to 12.0%. [**Conclusion**] The sensitivity of this detection method meets the *Standards For Drinking Water Quality* (GB 5749—2022) limit requirements, offering advantages such as simple operation, high efficiency and high sensitivity, making it suitable for detecting polychlorinated biphenyls in source water and drinking water.

Keywords solid phase extraction gas chromatography-mass spectrometry (GCMS) raw water drinking water polychlorinated biphenyls (PCBs)

多氯联苯 (PCBs) 是目前国际上受关注度最高的 12 种持久有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 之一, 也称为二恶英类化合物, 是联苯的 1~10 氯代化合物, 在地球的水体、土壤、生物、河流及海洋沉积物等不同圈层中均有不同程度的检出, PCBs 对水生生物有直接产生毒害的作用, 并能间接地危害人类的健康, 人体长期接触有致癌、致畸的风险^[1]。生活饮用水同食品安全一样关系着广大人民群众的生命安全与切身利益。由于 PCBs 具有稳定的化学性质, 有很好的耐热性、抗氧化性、耐腐蚀性等特点, 在日常生活和工业生产中均被广泛应用, 常被用作添加剂、润滑油等。据统计, 目前全球用于生产工作和产业应用的 PCBs 已远超过 100 万 t, 其中已有 1/4~1/3 含量进入人类环境, 造成不可估量的隐形危害^[2]。

目前检测水中 PCBs 的方法较多, 主要包括气相色谱法、气相色谱质谱法、高分辨气相色谱高分辨质谱法等^[3-6]。美国国家环境保护局先后颁布了气相色谱法 (USEPA 8082A)、气相色谱-质谱法 (USEPA8270E) 和高分辨气相色谱-高分辨质谱 (USEPA1668B) 监测水体中 PCBs 的方法^[7], 我国也发布了《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 715—2014)^[8]。除了检测的仪器设备之间有差异, 在对于前处理方式也有应用固相萃取和液液萃取的分析比较, 有研究^[3,9]认为液液萃取效率优于固相萃取, 但液液萃取人手操作较为复杂, 有机试剂对人体的伤害也较大, 若固相萃取能达到较高的回收率, 将是更好的前处理选择。2023 年我国新出台了《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2023)^[10], 新增加了固相萃取-气相色谱质谱法测定 PCBs 的方法, 对生活饮用水中的 PCBs 测定有较好

的指导意义。本方法在国标方法的基础上进行优化试验, 发现水样经过充分活化可以提高固相萃取的回收率, 萃取过程中试验适当加快上样速度和缩短干燥时间均能保证回收率, 可有效提高萃取效率。

1 试验材料和方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪 GCMS 7890A/5975C (美国安捷伦公司), EI 源, CTC 液体进样器; 自动固相萃取工作站 Auto Trace 280 (美国赛默飞); 氮吹仪 N-ZVAP-24 (美国 Organamateo)。

1.1.2 耗材

色谱柱: 型号 HP-5 ms 的石英毛细管柱, 长为 30 m, 内径为 0.25 mm, 膜厚为 0.25 μm , 固定相为 5% 二苯基/95% 二甲基聚硅氧烷。固相萃取柱: OASIS HLB 6cc (500 mg) LP Extraction Cartridge。采样瓶: 1 000 mL 棕色聚丙烯瓶。一次性注射器: 10 mL; 容量瓶: 10、50、100 mL。

1.1.3 标准溶液与试剂

18 种 PCBs 标准溶液: PCB28 (GSB 07-3143-2014, 100 mg/L)、PCB52 (GSB 07-3144-2015, 100 mg/L)、PCB101 (GSB 07-3268-2015, 100 mg/L)、PCB81 (GSB 07-3381-2017, 100 mg/L)、PCB77 (GSB 07-3380-2017, 100 mg/L)、PCB123 (220021056, 100 mg/L)、PCB118 (GSB 07-3145-2014, 100 mg/L)、PCB114 (220101259, 100 mg/L)、PCB138 (GSB 07-3269-2015, 100 mg/L)、PCB105 (220021079, 100 mg/L)、PCB153 (GSB 07-3146-2014, 100 mg/L)、PCB126 (CDAA-S-360014-DA-1.2 mL, 100 mg/L)、PCB167 (2201051056, 100 mg/L)、PCB156 (222091121, 100 mg/L)、PCB157 (221111488, 100

mg/L)、PCB180 (GSB 07-3147-2014, 100 mg/L)、PCB169 (C-169S-TP, 100 mg/L)、PCB189 (CDAA-S-360014-DA-1. 2 mL, 100 mg/L); 内标物 PCB138-¹³C₁₂ (S1500185, 1 000 mg/L); 甲醇 (色谱纯, 德国默克公司)、正己烷 (色谱纯, 德国默克公司)、乙酸乙酯 (色谱纯, 德国默克公司)、二氯甲烷 (色谱纯, 美国 Honeywell 公司)。试验用水均为超纯水。所用气体为高纯氦气 (99. 999%) 和高纯氮气 (99. 999%)。

1. 2 试验方法

1. 2. 1 标准溶液的配制

分别取 18 种 PCBs 标准溶液 (100 mg/L) 10 μL 定容至 1 mL 正己烷溶液中配置成 PCBs 标准使用液 (1 mg/L), 再各取 PCBs 标准使用液 (1 mg/L) 5、10、25、50、100、150、200 μL 于 1. 5 mL 样品瓶中, 用正己烷稀释并定容至 1 mL, 配置成 5、10、25、50、100、150、200 μg/L 的标准工作溶液。取内标

PCB138-¹³C₁₂ 标准溶液 (1 000 mg/L) 10 μL 用正己烷稀释定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 1 mg/L 的内标中间液, 于每个样品瓶加入 30 μL 此内标中间液。

1. 2. 2 仪器条件

色谱条件: 以高纯氦气 (99. 999%) 为载气, 恒流量为 1. 0 mL/min; 脉冲不分流液体进样模式。进样口温度: 270 °C, 初始温度为 100 °C 保持 2 min, 以 15 °C/min 升温至 180 °C, 再以 3 °C/min 升温至 240 °C, 再以 10 °C/min 升温至 285 °C, 保持 1 min。

质谱条件为 EI 源; 检测器类型为质谱; 离子源温度为 230 °C; 四极杆温度为 150 °C; 传输线温度为 300 °C; 氦气碰撞流量为 1. 0 mL/min; 氮气碰撞流量为 1. 5 mL/min; 扫描模式为选择离子检测。增益因子为 1. 000 (根据调谐报告调整, 使“应用的电子轰击电离源电压 (V)” > “调谐时的电子轰击电离源电压 (V)”)。保留时间和定量离子相关信息如表 1 所示。

表 1 18 种 PCBs 的定量离子及保留时间

Tab. 1 Quantitative Ions and Retention Time of 18 PCBs

化合物名称	代号	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	驻留时间/ms
2,4,4'-三氯联苯	PCB28	13. 350	256	258	70
2,2',5,5'-四氯联苯	PCB52	14. 580	290	290	70
2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	18. 230	324	326	70
3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	19. 480	290	290	70
3,3',4,4'-四氯联苯	PCB77	19. 940	290	290	70
2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB123	21. 060	324	326	70
2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB118	21. 180	324	326	70
2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB114	21. 720	324	326	70
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	22. 290	360	362	70
2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB105	22. 480	324	326	70
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138	23. 670	360	362	70
3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB126	24. 150	324	326	70
2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB167	25. 140	360	362	70
2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB156	26. 310	360	362	70
2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB157	26. 610	360	362	70
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB180	27. 200	394	396	70
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB169	28. 230	360	362	70
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB189	29. 690	394	396	70
(内标物) 2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138- ¹³ C ₁₂	23. 501	372	374	70

1. 2. 3 样品采集和保存

水样采集在棕色玻璃瓶中, 采样体积为 1~2 L。采集后 0~4 °C 冷藏避光保存和运输, 保存时间为

14 d。

1. 2. 4 样品前处理

水样制备: 取 1 L 水样 (若水样有混浊杂质,

需经 0.45 μm 滤膜过滤)加入 5 mL 甲醇和 0.15 mL 定量内标使用溶液,混匀待用。

固相萃取柱活化:用 5 mL 二氯甲烷+5 mL 乙酸乙酯活化一次,再用 10 mL 甲醇+10 mL 纯水活化一次,活化速度为 3 mL/min,使液面始终高于吸附剂顶部。

上样:取 1 000 mL 水样以约 15 mL/min 的流速通过活化的 C18 固相萃取柱,水样近干时瓶中加 5 mL 甲醇和 10 mL 纯水清洗后继续上样。

干燥:吸附完毕后,使用氮气干燥萃取小柱,使 C18 固相萃取柱干燥(约 10 min)。

洗脱:依次用 5 mL 二氯甲烷和 5 mL 乙酸乙酯洗脱 C18 固相萃取柱,洗脱速度约为 3 mL/min,收集复合洗脱液。

浓缩:洗脱液在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下用氮气吹干(1.0 ~ 2.0 h)用乙酸乙酯定容至 1 mL,待测。

2 方法优化试验

2.1 样品预处理

《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)中 89.1 气相色谱质谱法中,样品的预处理是在 1 L 水样中加入 5 mL 的甲醇溶液混匀待用。本方法在国标方法的基础上,加入了 2 g 优级纯氯化钠。氯化钠的盐析作用,可降低 PCBs 在水中的溶解度,可使待测物质从水样中脱离、富集于固相萃取小柱上,有利于提高 PCBs 的回收率。在建立方法前期试验中,以响应值较高的 PCB28 单个物质为指示目标物,分别对 PCB28 加标质量浓度分别为 40、100、160 ng/L 的生活饮用水(出厂水)进行不同氯化钠添加量的回收率对比,每种添加量分别平行测定 2 次计算加标回收率平均值,如表 2 所示,在添加 2 g 氯化钠时检测样品能得到较优的加标回收率。

表 2 水样中添加不同量的氯化钠后 PCB28 的加标回收率
Tab. 2 Standard Recovery Rates of PCB28 after Different Dosage of Sodium Chloride to Water Samples

加标质量浓度/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	水样中添加氯化钠后 PCB28 的加标回收率		
	未添加	添加 2 g	添加 5 g
40	92.8%	101%	103%
100	92.7%	98.4%	104%
160	97.8%	101%	103%

2.2 固相萃取方法优化

在《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)中新增了生活饮用水中检测 PCBs 的方法,对照 89.1 方法中的固相萃取程序,本方法进行了步骤优化。一是在活化步骤,从原方法中 5 mL 甲醇和 5 mL 纯水活化 C18 柱改进为 10 mL 甲醇和 10 mL 纯水,且二氯甲烷、乙酸乙酯活化步骤与甲醇、纯水分开,活化过柱速度设置为 3 mL/min,经试验,活化时增大甲醇和纯水用量,样品加标回收率可提高约 5%。二是在吸附步骤中,将上样速度从 10 mL/min 调整为 15 mL/min,干燥时间缩短为 10 min,经试验,加快样品过柱速度不影响回收率的同时可提高萃取工作效率,干燥 10 min 也可保证萃取柱中无残留水分,可有效缩短萃取时间。分别对不同固相萃取优化步骤下的生活饮用水 PCB28 加标样品平行测定 2 次,计算加标回收率平均值,结果如表 3 所示。

如表 3 所示,对比国标方法中的加标回收率,在其加标质量浓度范围(10 ~ 400 ng/L)内,应用本方法的低质量浓度(30 ng/L 和 60 ng/L)加标回收率相对于国标方法有一定提升:水源水加标回收率 18 种物质中有 13 种物质加标回收率优于国标方法,生活饮用水(出厂水)加标回收率 18 种物质的加标回收率均优于国标方法。

表 3 水样在不同固相萃取步骤下 PCB28 的加标回收率

Tab. 3 Standard Recovery Rates of PCB28 Spiked Water Samples under Different Solid-Phase Extraction Steps

加标量/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	水样在不同固相萃取步骤下 PCB28 的加标回收率			
	国标方法萃取步骤	增加活化剂用量	增加活化剂用量同时分开活化步骤	增加活化剂用量、分开活化步骤同时提高上样速度
40	84.3%	88.4%	92.0%	91.4%
100	87.6%	93.6%	98.8%	96.3%
160	90.8%	95.0%	92.1%	93.9%

2.3 仪器条件优化

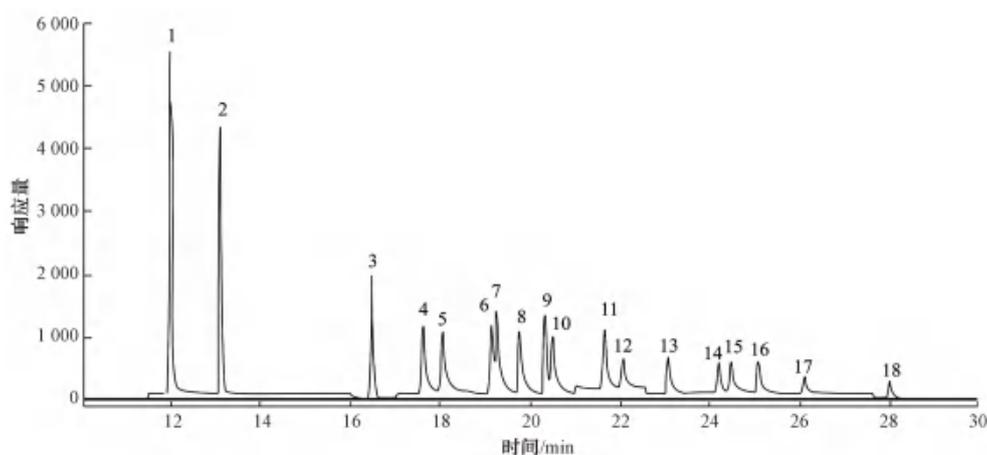
色谱条件基本变化不大,经试验,升温程序最后一步 285 °C 保持 4 min 可压缩为 1 min,不仅不影响下一个样品检测、系统不受污染,而且样品量大时可缩短检测时长提高效率。质谱条件中,调整了 PCB52、PCB81、PCB77 的定量离子,经试验,此定量离子响应较高,便于目标物质定量。

3 结果和讨论

3.1 标准曲线和检出限

按照优化方法进行测定,得出 18 种 PCBs 谱图如图 1 所示。根据保留时间和质荷比定性,以选择

离子检测响应值定量,分别以 18 种 PCBs 与对应定量内标物峰面积比值为纵坐标(y),浓度比值为横坐标(x),拟合线性回归方程,计算相关系数(r),如表 4 所示。18 种 PCBs 的质量浓度为 5.00~200.00 $\mu\text{g/L}$ 内线性良好, r 均在 0.995 以上。分别将 18 种 PCBs 标准溶液用正己烷各配置成 0.5 mg/L 中间液。再根据各物质的检出限浓度分别加入 10 μL 或 20 μL 中间液于 1 L 水样中,经固相萃取后浓缩至 1 mL 进行测定。连续分析 7 次实验室空白加标样品,根据标准偏差 (RSD) 乘以置信度得到检出限 (LOD),18 种 PCBs 的 LOD 为 0.5~2.1 ng/L。



注:1—PCB28;2—PCB52;3—PCB101;4—PCB81;5—PCB77;6—PCB123;7—PCB118;8—PCB114;9—PCB153;10—PCB105;11—PCB138;12—PCB126;13—PCB167;14—PCB156;15—PCB157;16—PCB180;17—PCB169;18—PCB189。

图 1 质量浓度为 150 $\mu\text{g/L}$ 的 18 种 PCBs 的 SIM 质谱

Fig. 1 SIM Mass Spectrometry of 18 PCBs with a Mass Concentration of 150 $\mu\text{g/L}$

表 4 18 种 PCBs 的线性参数及检出限

Tab. 4 Linear Parameters and LODs for 18 PCBs

目标物	线性方程	r	LOD 测定配制质量浓度/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	国标方法测定下限/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	本试验 LOD/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	本试验测定下限/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
PCB28	$y=1.621x-0.1096$	0.9988	5	5	0.5	2
PCB52	$y=0.8605x+0.3722$	0.9984	5	5	1.2	5
PCB101	$y=0.6505x+0.1211$	0.9992	5	8	0.8	3
PCB81	$y=0.6103x-0.09471$	0.9992	5	7	1.4	6
PCB77	$y=0.5343x-0.09621$	0.9993	5	6	1.5	6
PCB123	$y=0.5609x-0.06781$	0.9991	10	10	1.9	8
PCB118	$y=0.6245x-0.08763$	0.9990	10	10	0.7	3
PCB114	$y=0.5532x+0.07998$	0.9985	10	12	2.0	8
PCB153	$y=0.6935x+0.08857$	0.9988	10	10	1.0	4
PCB105	$y=0.4404x+0.01478$	0.9982	10	11	2.1	9

(续表4)

目标物	线性方程	<i>r</i>	LOD 测定配制质量 浓度/(ng·L ⁻¹)	国标方法测定 下限/(ng·L ⁻¹)	本试验 LOD/ (ng·L ⁻¹)	本试验测定下限/ (ng·L ⁻¹)
PCB138	$y=0.6187x-0.06971$	0.9993	10	19	1.8	8
PCB126	$y=0.2439x-0.04778$	0.9987	10	14	2.1	9
PCB167	$y=0.5246x-0.07251$	0.9993	10	12	2.1	9
PCB156	$y=0.4446x-0.07599$	0.9979	5	9	1.1	5
PCB157	$y=0.4120x+0.1312$	0.9994	10	12	1.8	8
PCB180	$y=0.3424x-0.003038$	0.9993	10	10	2.0	8
PCB169	$y=0.2475x-0.02463$	0.9991	5	8	1.3	6
PCB189	$y=0.2490x-0.03159$	0.9989	10	17	1.3	6

3.2 精密度及准确度

使用 18 种 PCBs 标准溶液加入 1 L 纯水中配制成质量浓度分别为 40、100、160 ng/L 的标准样品进行平行 6 次的测定,测得各目标化合物的低质量浓度(40 ng/L)、中质量浓度(100 ng/L)、高质量浓度(160 ng/L)的相对误差分别为 -4.5%~5.0%、-5.9%~8.0%和-6.3%~8.1%,如表 5 所示。

表 5 各目标化合物的低中高浓度的纯水加标样品平行测定的相对误差

Tab. 5 Relative Error of Parallel Determination of Low, Medium, and High Concentrations of Pure Water Spiked Samples for Each Target Compound

化合物	有证标物测定相对误差		
	低浓度	中浓度	高浓度
PCB28	-1.0%	-1.8%	0
PCB52	1.5%	-2.6%	3.1%
PCB101	0	-5.9%	-6.3%
PCB81	-4.5%	-2.9%	1.3%
PCB77	3.8%	-3.1%	4.4%
PCB123	2.0%	5.0%	3.8%
PCB118	-2.8%	-4.9%	-1.9%
PCB114	0	-4.1%	-2.5%
PCB153	5.0%	4.6%	2.5%
PCB105	-1.5%	3.0%	5.6%
PCB138	4.0%	-1.5%	5.6%
PCB126	0.5%	1.0%	5.6%
PCB167	-0.2%	6.0%	6.3%
PCB156	-0.8%	8.0%	8.1%
PCB157	4.5%	-4.9%	0
PCB180	0.5%	1.0%	3.1%
PCB169	1.0%	4.0%	1.3%
PCB189	0.5%	5.0%	5.6%

使用 18 种 PCBs 标准溶液加入 1 L 生活饮用水(出厂水)中配制成质量浓度分别为 40、100、160 ng/L 的加标样品,经固相萃取浓缩至 1 mL 后进行平行 6 次的测定,测得各目标化合物的低质量浓度(40 μg/L)、中质量浓度(100 μg/L)、高质量浓度(160 μg/L)的相对标准偏差分别为 1.5%~9.4%、1.7%~13.0%和 2.0%~12.0%,如表 6 所示。方法准确度和精密度均满足试验要求。

表 6 饮用水中各目标化合物的低中高浓度加标相对标准偏差

Tab. 6 Relative Standard Deviation of Low, Medium, and High Concentration Spiked Target Compounds in Drinking Water

化合物	生活饮用水加标相对标准偏差			国标方法 精密度
	低浓度	中浓度	高浓度	
PCB28	5.2%	5.3%	2.9%	0.36%~7.80%
PCB52	2.9%	5.9%	2.0%	0.31%~9.20%
PCB101	4.3%	4.9%	2.0%	0.45%~7.90%
PCB81	1.5%	13.0%	2.8%	0.59%~15.00%
PCB77	3.1%	4.8%	2.8%	0.82%~15.00%
PCB123	2.9%	2.8%	2.6%	0.18%~13.00%
PCB118	4.8%	4.3%	3.0%	0.13%~9.40%
PCB114	6.1%	12.0%	8.2%	0.22%~8.90%
PCB153	5.0%	4.6%	2.5%	0.18%~13.00%
PCB105	4.1%	4.8%	2.5%	0.20%~11.00%
PCB138	2.2%	3.6%	2.3%	0.35%~14.00%
PCB126	4.3%	4.1%	4.1%	0.61%~13.00%
PCB167	3.5%	2.9%	2.2%	0.22%~13.00%
PCB156	2.8%	1.7%	3.3%	0.17%~18.00%
PCB157	9.4%	3.6%	3.2%	0.22%~11.00%
PCB180	2.9%	4.8%	2.8%	1.2%~9.30%
PCB169	3.2%	3.7%	12.0%	0.94%~12.00%
PCB189	4.2%	4.5%	7.3%	0.85%~9.20%

3.3 实际样品和加标回收率测定

使用本方法对珠海市香洲区某水库(水源水)和出厂水进行本底浓度和加标浓度的测定。对 1 L 水源水和出厂水分别进行 60 ng/L 和 30 ng/L 的加标,通过固相萃取后浓缩至 1 mL,每批

次分别进行 6 次加标测定,计算水源水和出厂水的加标回收率。通过对水源水和出厂水的实际样品进行加标测定,目标物的加标回收率平均值分别为 65.5%~108.0%、81.3%~131.0%。如表 7 所示。

表 7 原水和出厂水中 18 种 PCBs 的本底浓度和加标回收率

Tab. 7 Background Concentrations and Spiked Recovery Rates of 18 Types of PCBs in Raw Water and Finished Water

目标物	本底质量浓度/(ng·L ⁻¹)		加标回收率		国标方法加标回收率
	水源水	出厂水	水源水	出厂水	
PCB28	ND	ND	82.0%~108.0%	82.0%~108.0%	78.7%~110.0%
PCB52	ND	ND	101%~105%	109%~111%	65.7%~109.0%
PCB101	ND	ND	74.3%~99.2%	99.3%~131.0%	70.2%~108.0%
PCB81	ND	ND	88.5%~94.0%	92.7%~116.0%	75.8%~120.0%
PCB77	ND	ND	78.2%~84.3%	95.0%~119.0%	70.4%~120.0%
PCB123	ND	ND	79.4%~101.0%	81.3%~86.7%	72.2%~115.0%
PCB118	ND	ND	70.5%~76.3%	97.7%~104.0%	77.8%~116.0%
PCB114	ND	ND	74.3%~98.0%	92.0%~98.3%	80.8%~114.0%
PCB153	ND	ND	82.6%~87.5%	101%~102%	67.0%~133.0%
PCB105	ND	ND	65.5%~108.0%	93.0%~96.7%	77.9%~118.0%
PCB138	ND	ND	82.0%~103.0%	98.7%~102.0%	75.7%~124.0%
PCB126	ND	ND	69.3%~76.5%	93.3%~95.3%	71.4%~115.0%
PCB167	ND	ND	73.0%~78.3%	85.0%~117.0%	70.4%~125.0%
PCB156	ND	ND	77.0%~85.5%	95.7%~97.7%	61.2%~128.0%
PCB157	ND	ND	74.3%~80.5%	93.7%~95.7%	71.8%~113.0%
PCB180	ND	ND	97.8%~104.0%	98.3%~102.0%	76.8%~113.0%
PCB169	ND	ND	69.5%~108.0%	99.3%~102.0%	74.2%~120.0%
PCB189	ND	ND	95.2%~102.0%	101%~104%	73.7%~118.0%

4 结论

文章介绍了固相萃取-气相色谱串联质谱同时测定水源水和生活饮用水中 18 种 PCBs 的分析方法。样品经提高活化剂用量、分开不同极性活化剂的活化步骤的 HLB 固相萃取小柱萃取后,浓缩直接进气相色谱-质谱联用仪进行分析,使用过电子轰击电离源电离,Agilent HP-5 ms 色谱柱(长为 30 m,内径为 0.25 mm,膜厚为 0.25 μm)进行分离,选择离子检测模式进行扫描。结果显示:18 种 PCBs 在 0.05~200.00 μg/L 内的不同线性范围均呈现良好的线性关系($r=0.9979\sim0.9994$),方法检出限为 0.029~1.3 ng/L。对水源水和出厂水实际样品的 18 种 PCBs 加标回收率分别为 65.5%~108.0%和 81.3%~131.0%。测定低质量浓度(40 μg/L)、中

质量浓度(100 μg/L)、高质量浓度(160 μg/L)纯水加标样品的相对误差分别为 -4.5%~5.0%、-5.9%~8.0%和 -6.3%~8.1%,相对标准偏差分别为 1.5%~9.4%、1.7%~13.0%和 2.0%~12.0%。该检测方法灵敏度能满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)标准限值要求,基本符合《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2023)的精密度和准确度要求,具有操作简单、效率高、灵敏度高等优点,适用于水源水和生活饮用水中 PCBs 的检测。

参考文献

[1] 王宏伟,郭力格,林瑞年,等.水中多氯联苯对生物的影响“中国动物学会北方七省市动物学学术研讨会”论文集[C]//动物学报,2005:222-226.
WANG H W, GUO L G, LIN R N, et al. Overview of

- polychlorobiphenyls and their effects on aquatic organisms:" Academic Seminar on Zoology in Seven Northern Provinces and Cities of the Chinese Zoological Society" [C]//Acta Zoologica Sinica, 2005: 222-226.
- [2] 联合国环境规划署, 世界卫生组织. 多氯联苯和多氯三联苯 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.
United Nations Environment Programme, World Health Organization. Polychlorinated biphenyls and polychlorinated triphenyls[M]. Beijing: China Environmental Press, 1987.
- [3] 王超群. 不同前处理对水中多氯联苯含量的影响[J]. 供水技术, 2024, 18(2): 51-55.
WANG C Q. Effect of different pretreatment on polychlorinated biphenyls in water[J]. Water Technology, 2024, 18(2): 51-55.
- [4] 巩俐彤, 李倩, 王海云, 等. 基于大体积固相萃取富集净化生活饮用水中 18 种多氯联苯[J]. 首都公共卫生, 2021, 15(2): 78-81.
GONG L T, LI Q, WANG H Y, et al. Enrichment of 18 polychlorinated biphenyls(PCBs) in purified drinkingwater based on the method of large volume solid phase extraction(SPE)[J]. Capital Journal of Public Health, 2021, 15(2): 78-81.
- [5] 陆一夫, 依力哈木·扎依尔, 胡小键, 等. 气相色谱-质谱法测定生活饮用水中多氯联苯[J]. 环境卫生学杂志, 2021, 11(2): 205-210.
LU Y F, YILIHAMU Z, HU X J, et al. Determination of polychlorinated biphenyls in drinking water by GC-MS [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2021, 11(2): 205-210.
- [6] 秦明友, 张新申, 康莉, 等. 全自动固相萃取分子筛脱水气质联用法测定水中多氯联苯[J]. 分析化学, 2013, 41(1): 76-82.
QIN M Y, ZHANG X S, KANG L, et al. Determination of polychlorinated biphenyls in water samples using automated solid phase extraction and molecular sieve dehydration coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(1): 76-82.
- [7] 张付海, 胡雅琴, 田丙正, 等. 全自动固相萃取-GC-MS/MS 法测定水中多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(4): 49-52.
ZHANG F H, HU Y Q, TIAN B Z, et al. Determination of PCBs in water by auto solid phase extraction gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2019, 31(4): 49-52.
- [8] 中华人民共和国生态环境部. 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法: HJ 715—2014[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2014.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Water quality-determination of polychlorinated biphenyls (PCBs)-gas chromatography mass spectrometry: HJ 715—2014 [S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2014.
- [9] 王加官, 李华. 气相色谱-质谱法测定水中多氯联苯的方法验证[J]. 广州化工, 2022, 50(20): 151-155, 162.
WANG J G, LI H. Validation of gas chromatography-mass spectrometry method for determination of polychlorinated biphenyls in water[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(20): 151-155, 162.
- [10] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法: 第 8 部分 有机物指标: GB/T 5750.8—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards examination methods for drinking water: Part 8 Organic indices: GB/T 5750.8—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.

(上接第 158 页)

GONG Y L, SUN Y C, YANG T. Research progress on the modification of sludge based biochar and its heavy metal adsorption performance [C]. Nanchang: 2022 Science and Technology Annual Meeting of the Chinese Society of Environmental Sciences-Environmental Engineering Technology Innovation and Application Branch, 2022.

- [15] 邵一如, 朱于红, 杜耀. 污泥基生物炭制备与改性[J]. 新型工业化, 2022, 12(8): 206-208, 212.
SHAO Y R, ZHU Y H, DU Y. Preparation and modification of sludge based biochar[J]. The Journal of New Industrialization, 2022, 12(8): 206-208, 212.