

分析与测试

编者按:本栏目由安徽检验检测学会组稿,共收录 4 篇文章,分析测试是获取物质组成、结构与含量信息的核心手段,广泛服务于食品安全、环境治理、中药材质量控制等场景,是保障公共健康、支撑科学监管、推动产业提质的重要技术支撑。

本专栏聚焦食品安全、环境监测与中药材品质快速鉴别等关键领域,系统展示分析测试技术在民生保障与质量管控中的创新应用。既关注区域食品与环境安全的现实问题,也探索新型材料与光谱快速检测方法的前沿应用,为农产品安全监管、水环境污染精准测定、药材快速鉴别提供科学依据与技术参考。

磁性复合材料的制备及其在水中多氯联苯测定中的应用

王福德¹, 张文舒^{*2}

(1. 山东省沂水县检验检测中心, 山东 临沂 276400; 2. 合肥综合性科学中心环境研究院, 安徽 合肥 231299)

摘要:通过将聚多巴胺(PDA)包覆在磁性材料表面合成磁性复合材料 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2@ \text{PDA}$, 建立了一种磁固相萃取(MSPE)-气质联用快速测定水中 18 种多氯联苯(PCBs)的方法。称取 0.05 g $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2@ \text{PDA}$ 萃取剂,加入 15.0 mL 样品中(已调节样品 pH 3.0),加入 1.0 μL 替代物标液,涡旋提取 1.5 min,磁铁分离后倾出溶液,加入 1.0 mL $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{丙酮})=1:1$ 混合溶液,涡旋解吸 2 min,磁铁分离后将溶液装入色谱小瓶中,至气质联用仪(GCMS)进行测定。方法学验证结果:18 种 PCBs 的方法检出限为 30~100 ng/L,相关系数 $r \geq 0.9995$;对实际废水样品进行两个质量浓度(3.33、13.3 $\mu\text{g}/\text{L}$)的加标分析,加标回收率范围分别为 91.8%~105% 和 92.8%~105%,相对标准偏差范围分别为 1.7%~4.4% 和 1.6%~3.9% ($n=6$);磁性复合材料重复萃取 6 次后,目标物回收率 93.1%~103%。该方法操作简单、快速、准确、可循环,可应用于水中 18 种 PCBs 的测定。

关键词:多氯联苯;气质联用仪;磁固相萃取;废水;聚多巴胺

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2026)05-0054-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2026.0014

Preparation of Magnetic Composite Materials and Its Application in the Determination of PCBs in Water WANG Fu-de¹, ZHANG Wen-shu^{*2} (1. Yishui County Inspection and Testing Center, Linyi 276400, China; 2. Institute of Environment Hefei Comprehensive Science Center, Hefei 231299, China)

Abstract: A magnetic composite material, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2@ \text{PDA}$, was synthesized by coating the surface of a magnetic material with polydopamine (PDA). A method for the rapid determination of 18 PCBs in water using magnetic solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (MSPE-GC-MS) was established. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2@ \text{PDA}$ extractant (0.05 g) was added to water (15 mL; the pH of the sample was adjusted to 3.0), and a surrogate standard solution (1.0 μL) was added. The mixture was extracted by vortexing for 1.5 min, separated with a magnet, and the supernatant was decanted. Subsequently, 1.0 mL of $V(\text{dichloromethane}):V(\text{acetone})=1:1$ was added, followed by vortex desorption for 2 min and a second separation with a magnet. The solution was transferred to a chromatographic vial and injected into a gas chromatography-mass spectrometer for determination. The method validation results were as follows: the method detection limits (MDLs) for the 18 PCBs ranged from 30 to 100 ng/L, with correlation coefficients (r) ≥ 0.9995 . Spiked recovery tests were performed on actual wastewater samples at two concentrations (3.33 and 13.3 $\mu\text{g}/\text{L}$). The spiked recoveries ranged from 91.8% to 105% and 92.8% to 105%, respectively, with relative standard deviations (RSDs) of 1.7%~4.4% and 1.6%~3.9% ($n=6$). After six repeated extractions using the magnetic composite material, the recoveries of the target analytes remained in the range of 93.1%~103%. This method is simple, rapid, accurate, recyclable, and can be applied to the determination of 18 PCBs in water.

Key words: PCBs; GCMS; MSPE; wastewater; PDA

收稿日期:2026-01-23;修回日期:2026-03-14;接受日期:2026-03-18

作者简介:王福德(1974-),男,山东临沂人,学士,高级工程师,主要研究方向为产品质量检验检测。

通讯作者:张文舒, E-mail: 15656078826@163.com。

多氯联苯(PCBs)是一种由联苯衍生出的氯化化合物,根据氯原子在苯环上的数量和取代位置的不同,PCBs理论上可形成209种异构体^[1,2]。PCBs是非极性化合物,属于半挥发性有机物(SVOCs)中的一类,沸点在350℃左右,在自然条件下很难降解,具有很高的热稳定性和阻燃性^[1,3]。

PCBs还具有高毒性、亲脂性、高稳定性和难降解性等特点,亲脂性会导致其在环境中逐渐累积,并通过食物链在生物体内富集^[4,5];而其独特的分子结构使其难以通过代谢从人体内排出,从而对人体的神经系统、免疫系统和生殖系统等产生严重影响^[6,7]。

由于PCBs的种类繁多,在不同的基体中有很大差别,对其提取和检测造成较大困难,因此选择合适的预处理方法是准确检测水中PCBs的关键^[8]。目前常用的预处理技术为液液萃取、固相萃取、固相微萃取等,但这些技术大多具有试剂消耗量大、费时费力、耗材昂贵、易造成二次污染等缺点^[9-11]。磁固相萃取法由于其易分离、可循环、处理时间短等优点,成为目前研究较为广泛的预处理技术之一。张庆珍等^[12]合成了磁性多孔碳@ β -环糊精/环氧氯丙烷共聚物(MPC@ β -CDEP)复合材料,并研究了该材料对8种多氯联苯(PCBs)的吸附性能。

聚多巴胺(PDA)是一种具有良好吸附性能的功能材料^[13]。PDA不仅具有丰富的氨基、儿茶酚等官能团,还具有很强的黏附性,可以通过静电作用或 π - π 作用捕获有机污染物^[14]。

本文通过将聚多巴胺包覆在磁性材料表面合成 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2@ \text{PDA}$,将其作为MSPE的萃取剂应用于水中18种PCBs的分析测试。研究了磁性复合材料投加量、pH、解吸溶剂、提取时间等因素对萃取效率的影响,确定了最佳实验条件,并对其应用于水中PCBs的测定进行了方法验证。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

8860GC-5977B型气质联用仪(美国安捷伦科技有限公司);ME104T型分析天平(上海标卓科学仪器有限公司);VM-M1型迷你涡旋混匀器(上海泰坦科技股份有限公司);DF-101S型恒温水浴锅(上海力辰仪器科技有限公司);XL-6A型马弗炉(杭州卓驰仪器有限公司);Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(德国布鲁克公司);Nicolet 6700

型傅里叶红外显微成像仪(美国Thermo Nicolet公司);Autosorb-iQ型全自动比表面及孔隙度分析仪(美国康塔仪器公司)。

二氯甲烷(DCM,色谱纯)、正己烷(色谱纯)、丙酮(色谱纯)、三羟甲基氨基甲烷(98%)、盐酸多巴胺(98%)(上海沃凯生物科技有限公司);氢氧化钠(优级纯)、盐酸(优级纯)、无水乙醇(优级纯)、硝酸铁(分析纯)、硝酸镍(分析纯)、硝酸铜(分析纯)、柠檬酸(分析纯)、正硅酸乙酯(分析纯)、氨水(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司)。

正己烷中18种PCBs标准溶液(质量浓度为100 mg/L,编号为80010a)、正己烷中2种替代物(PCB28-d4、PCB114-d4,质量浓度为100 mg/L,编号为80653b)(坛墨质检科技股份有限公司)。

1.2 材料制备

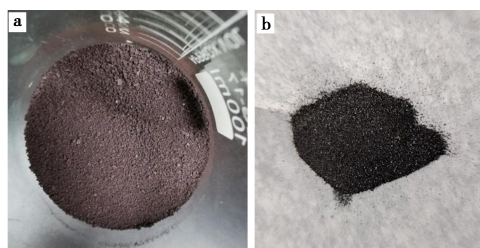
1.2.1 磁性材料 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的制备

采用溶胶-凝胶法合成。溶液1:称取24.24 g硝酸铁和8.73 g硝酸镍溶于240 mL无水乙醇中。溶液2:称取15.91 g柠檬酸、28.08 g正硅酸乙酯(TEOS)加入200 mL去离子水,超声溶解得到透明溶液。

边搅拌边将溶液2缓慢加入到溶液1中,滴加氨水调节溶液pH 5左右。将溶液放入数显恒温水浴锅中,于70℃水浴加热并搅拌至凝胶状态。取出后置于70℃真空干燥箱中真空干燥10 h。将该固体简单研磨后放入瓷坩埚中,于马弗炉中850℃煅烧2 h,得到磁性材料为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 。

1.2.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2@ \text{PDA}$ 的制备

称取0.18 g三羟甲基氨基甲烷(Tris)和0.60 g盐酸多巴胺于1000 mL烧杯中,加入750 mL蒸馏水,搅拌溶解。称取5.00 g磁性材料 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入溶液中,超声混匀30 min,常温下400 r/min搅拌10 h。分离用甲醇清洗数次,



a. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$; b. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2@ \text{PDA}$

图1 磁性材料

Fig.1 Magnetic materials

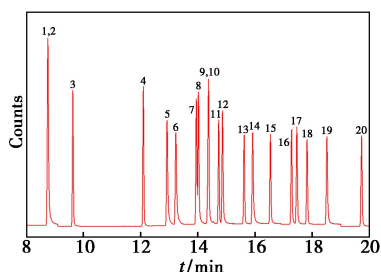
于 80 °C 真空干燥 6 h, 最终得到黑色磁性复合材料——NiFe₂O₄/SiO₂@PDA。

1.3 仪器条件

气相部分: 色谱柱: HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度: 270 °C; 进样方式: 不分流进样; 柱温: 120 °C 保持 1 min, 以 20 °C/min 升至 180 °C, 再以 5 °C/min 升至 280 °C 并保持 1 min; 柱流量: 1.2 mL/min。

质谱部分: 传输线温度: 270 °C; 离子源温度: 230 °C; 四级杆温度: 150 °C; 采集模式: SIM 模式, 特征离子见表 2; 溶剂延迟时间: 5 min。

图 2 为 18 种 PCBs 和 2 种替代物的总离子流色谱图。



- 1、2.PCB28-d4 和 PCB28; 3.PCB52; 4.PCB101; 5.PCB81;
6.PCB77; 7.PCB123; 8.PCB118; 9、10.PCB114 和 PCB114-d4;
11.PCB138; 12.PCB105; 13.PCB153; 14.PCB126;
15.PCB167; 16.PCB156; 17.PCB157; 18.PCB180;
19.PCB169; 20.PCB189

图 2 18 种 PCBs 和 2 种替代物总离子流色谱图

Fig.2 TIC of 18 kinds of PCBs and 2 kinds of substitutes

1.4 标准溶液配制

准确移取 2.0、5.0、10.0 μL 的 18 种 PCBs 和 2 种替代物混合标准中间液 ($\rho = 10$ mg/L) 以及 2.0、5.0 μL 的 2 种替代物标准溶液 ($\rho = 100$ mg/L) 和 18 种 PCBs 标准溶液 ($\rho = 100$ mg/L) 加入装有 15 mL 实验室用水 (已调节至 pH 3) 的玻璃比色管中, 混匀。向各比色管中加入 0.05 g NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 磁性复合材料, 涡旋提取 1.5 min, 利用磁铁分离后再准确加入 1.0 mL V(二氯甲烷): V(丙酮) = 1:1 混合溶液, 涡旋解吸 2.0 min, 分离后将混合溶液转移至色谱小瓶中待测。配制成浓度为 20.0、50.0、100、200、500 μg/L 标准系列。

1.5 样品处理

水样为上海市某公司总排口工业废水。样品采集时装满 2000 mL 棕色玻璃瓶且瓶中不留空气, 避光保存于 0~4 °C 冰箱中。

将样品从冰箱中取出并恢复至室温, 利用

0.05 mol/L 的 HCl 溶液调节至 pH 3.0。取 15.0 mL 样品至 25 mL 玻璃比色管中, 加入 1.0 μL 的 2 种替代物标准溶液 ($\rho = 100$ mg/L), 加入 0.05 g 磁性复合材料, 同标准系列处理。

1.6 样品测定

样品经上述方法处理后上机, 按照 1.3 仪器条件进行测定, 以各目标化合物的响应值对应目标物浓度绘制标准曲线, 根据标准曲线计算得到目标化合物含量。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 XRD 和红外结果分析

采用 XRD 对 NiFe₂O₄/SiO₂ 和 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 两种材料进行表征。如图 3a 所示, 在 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面上的衍射峰证明了两种材料中反尖晶石 NiFe₂O₄ 的存在。同时可以看出 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 磁性复合材料的对应特征峰响应强度降低, 可能是由于 PDA 包覆在 NiFe₂O₄/SiO₂ 表面导致其强度降低。

NiFe₂O₄/SiO₂ 和 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 两种磁性材料的红外谱图如图 3b 所示。图中, 在 620 cm⁻¹ 左右的峰是 Ni—O 的拉伸振动产生的吸收峰。在 815 和 1080 cm⁻¹ 左右的吸收峰为 Si—O—Si 键的对称拉伸振动和反对称拉伸振动。而 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 在 3430、1630 cm⁻¹ 出现新的吸收峰, 分别为 N—H 和 O—H 的不对称伸缩振

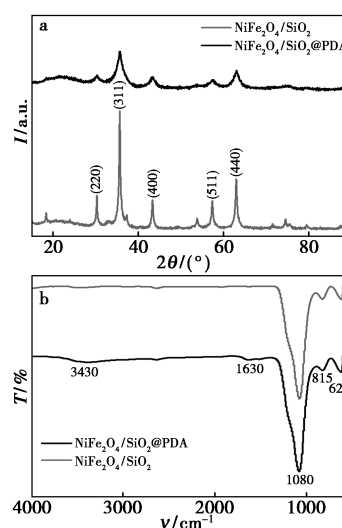


图 3 磁性材料的 XRD 图(a)和红外谱图(b)

Fig.3 XRD patterns(a) and FT-IR spectra (b) of magnetic materials

动和吡啶的 C=C 伸缩振动^[15],证明了 PDA 包覆在 NiFe₂O₄/SiO₂ 表面。

2.1.2 吸附-脱附等温测试结果分析

图 4a、图 4b 为 NiFe₂O₄/SiO₂ 和 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 两种磁性材料的 N₂ 吸附-解吸等温线。由图可以看出,两种磁性材料的 N₂ 吸附-解吸等温线符合 IV 型等温线,且等温线没有明显的饱和吸附平台,表明两种材料有明显的介孔结构,材料的表面孔结构不规整。

图 4c、图 4d 为两种磁性材料的孔径分布图。由图可以看出, NiFe₂O₄/SiO₂ 的孔径基本在 2~20 nm 之间, NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 的孔径基本在 2~15 nm 之间,两种磁性材料均属于介孔。

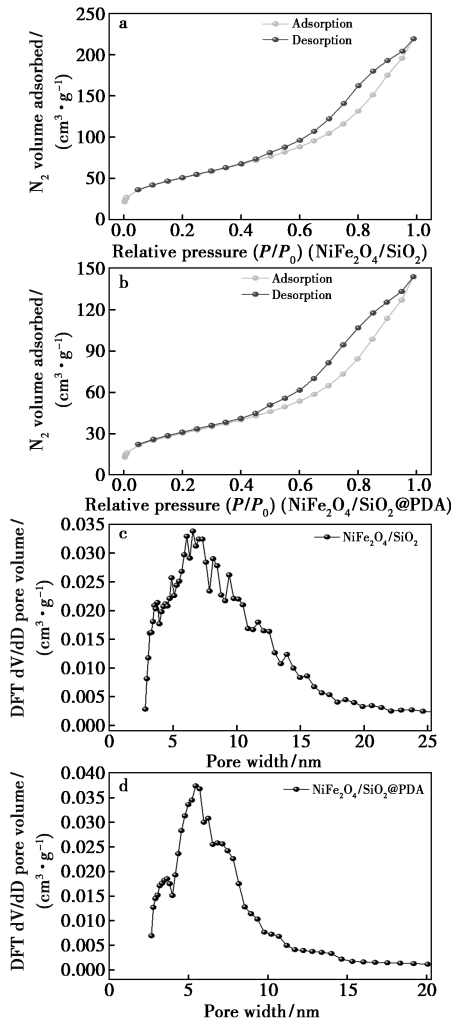


图 4 磁性材料吸附-解吸等温线 (a,b) 和孔径分布 (c,d)

Fig.4 Adsorption-desorption isotherms (a,b) and pore size (c,d) distribution of magnetic materials

表 1 为两种磁性材料的 BET 分析结果。由表 1 可以看出, NiFe₂O₄/SiO₂ 和 NiFe₂O₄/SiO₂@

PDA 的比表面积分别为 152.3、93.26 m²/g。 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 比表面积的减小和孔径的变大,可能是由于聚多巴胺层的包覆促使颗粒直径增大以及包覆过程中的颗粒聚集所致。

表 1 磁性材料的 BET 结果

Tab.1 BET results of magnetic materials

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore size/nm
NiFe ₂ O ₄ /SiO ₂	152.30	0.327	6.556
NiFe ₂ O ₄ /SiO ₂ @PDA	93.26	0.214	7.310

2.2 实验条件优化

2.2.1 磁性复合材料投加量对 PCBs 萃取性能的影响

本研究考察了 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 磁性复合材料的投加量对 PCBs 的萃取性能的影响,结果见图 5。如图 5 所示,磁性复合材料的投加量由 0.02 增至 0.05 g 时,对 PCBs 的萃取性能显著提高。继续增加投加量,萃取性能开始下降并趋于稳定。因此,后续实验 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 投加量采用 0.05 g。

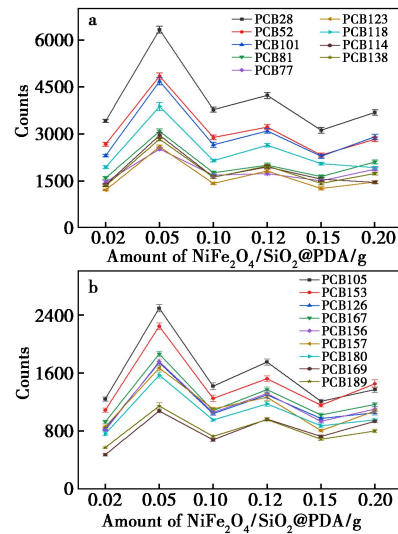


图 5 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 投加量对 18 种 PCBs (a,b) 萃取性能的影响

Fig.5 Effect of the amount of NiFe₂O₄/SiO₂@PDA on extraction performance of 18 kinds of PCBs (a,b)

2.2.2 pH 值对 PCBs 萃取性能的影响

本研究考察了样品溶液初始 pH 值 (pH 3~11) 对 PCBs 的萃取性能的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,当 pH 从 3 升至 9 时, NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 对 PCBs 的萃取性能下降明显,而 pH 继续升至 11 时, PCBs 的萃取性能基本稳定。因此,后续实验样品溶液 pH 值调节至 3.0

后再进行处理。

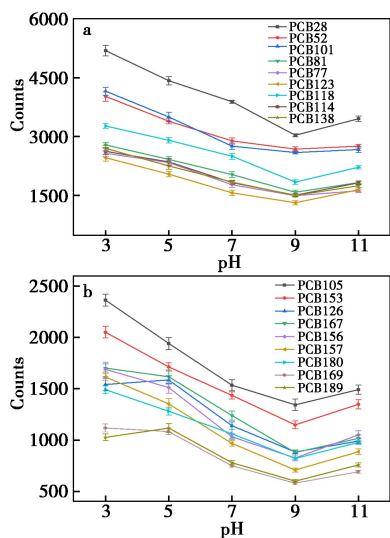


图 6 溶液 pH 对 18 种 PCBs (a,b) 萃取性能的影响

Fig.6 Effect of solution pH on the extraction performance of 18 kinds of PCBs (a,b)

PCBs 是一种非离子化的憎水性小分子有机物,其分子结构和性质不会随 pH 变化而明显变化^[16]。溶液 pH 值的变化会改变萃取剂表面的电荷,进而影响对目标物的吸附,因此 NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 对 PCBs 的吸附可能是由于静电作用。

2.2.3 解吸溶剂对 PCBs 萃取性能的影响

化合物在不同溶剂中的溶解度不同,因此选择合适的解吸溶剂至关重要。本研究考察了二氯甲烷、正己烷、丙酮、以及 V(二氯甲烷):V(丙酮)=1:1 混合溶液和 V(正己烷):V(丙酮)=1:1 混合

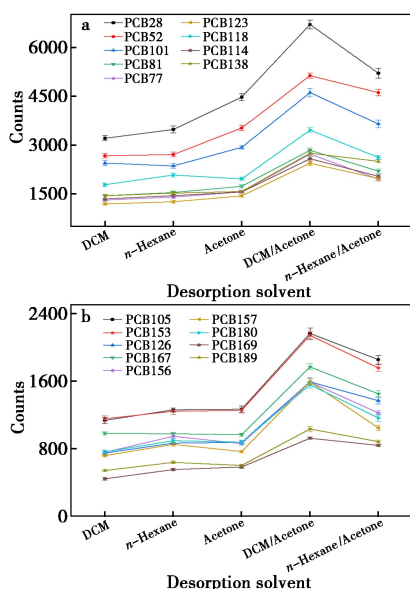


图 7 解吸溶剂对 18 种 PCBs (a,b) 萃取性能的影响

Fig.7 Effect of adsorbent dosage on the extraction performance of 18 kinds of PCBs (a,b)

溶液 5 种常用有机溶液对 PCBs 萃取性能的影响。解吸溶剂对 PCBs 萃取性能的影响结果如图 7 所示。由图 7 可知,当解吸溶剂为 V(二氯甲烷):V(丙酮)=1:1 混合溶液时,所有 PCBs 的萃取性能均大幅提升,而使用 V(正己烷):V(丙酮)=1:1 混合溶液时萃取性能略有下降。因此,后续实验采用 V(二氯甲烷):V(丙酮)=1:1 混合溶液作为解吸溶剂。

2.2.4 提取时间/解吸时间对 PCBs 萃取性能的影响

样品提取时间/解吸时间是影响磁性固相萃取剂萃取性能的重要因素之一。本研究考察了提取时间/解吸时间 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 min 对 PCBs 萃取性能的影响,结果如图 8 所示。由图

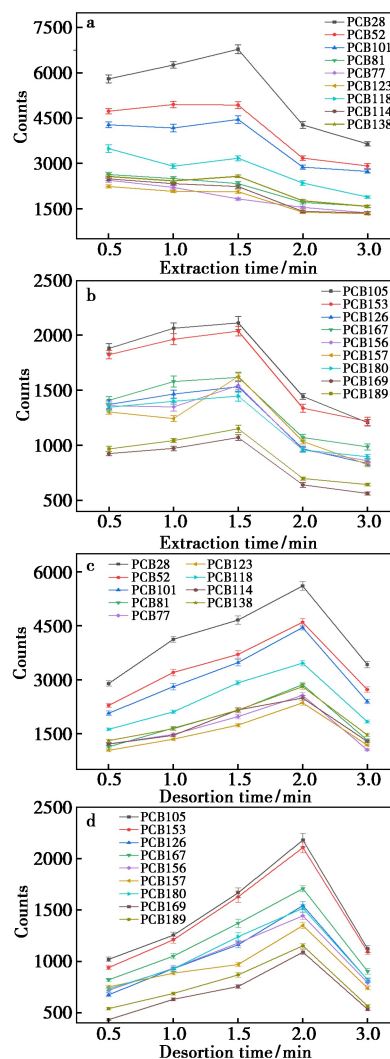


图 8 提取时间(a,b)、解吸时间(c,d)对 18 种 PCBs 萃取性能的影响

Fig.8 Effect of extraction time (a,b), desorption time (c,d) on the extraction performance of 18 kinds of PCBs

8a、8b 可以看出,提取时间从 0.5 升至 1.5 min 时,萃取性能除 PCB28、PCB105、PCB153、PCB157 呈现上升趋势外基本保持稳定。因此,后续实验提取时间采用 1.5 min。

由图 8c、图 8d 可以看出,解吸时间从 0.5 提升到 2.0 min 后,PCBs 的萃取性能逐渐提高。当解吸时间进一步增加时萃取性能明显下降。因

此,后续实验解吸时间采用 2.0 min。

2.3 方法学验证结果

在优化的萃取条件下,考察了磁性复合材料应用于水中 18 种 PCBs 检测的方法学实验,结果见表 2。由表 2 可知,18 种 PCBs 的线性关系良好 ($r \geq 0.9995$),检出限范围为 30~100 ng/L,定量限范围为 120~400 ng/L。

表 2 方法学验证

Tab.2 Methodology verification

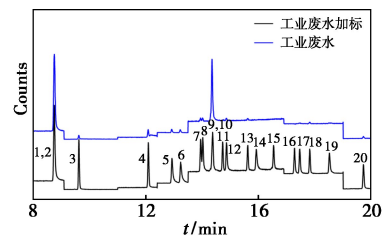
Compounds	RT/min	m/z	Regression equation	r	LOD/(ng·L ⁻¹)	LQD/(ng·L ⁻¹)
PCB28	8.756	256,258,260	y=36.681200x-670.432059	0.9999	90	360
PCB52	9.631	292,290,294	y=26.487933x-289.036748	0.9995	30	120
PCB101	12.095	326,328,324	y=35.4454639x-270.938319	0.9998	80	320
PCB81	12.924	292,290,294	y=23.4400689x-126.589323	0.9996	70	280
PCB77	13.230	292,290,294	y=22.531455x-104.395714	0.9996	100	400
PCB123	13.951	326,328,324	y=24.657716x-34.981053	0.9996	80	320
PCB118	14.018	326,328,324	y=31.750129x-67.731725	0.9995	90	360
PCB114	14.372	326,328,324	y=29.898272x-136.764533	0.9995	50	200
PCB138	14.727	360,362,364	y=23.953813x-3.621085	0.9996	70	280
PCB105	14.860	326,328,324	y=27.836127x-67.512492	0.9995	60	240
PCB153	15.614	360,362,364	y=21.1944059x-76.825540	0.9996	80	320
PCB126	15.920	326,328,324	y=20.511976x+51.621618	0.9995	90	360
PCB167	16.537	360,362,364	y=20.178066x+34.121290	0.9996	90	360
PCB156	17.278	360,362,364	y=21.704403x-14.622173	0.9995	100	400
PCB157	17.459	360,362,364	y=22.157047x-4.449769	0.9996	80	320
PCB180	17.823	394,396,398	y=20.942824x-71.954375	0.9998	90	360
PCB169	18.519	360,362,364	y=19.170730x+123.021025	0.9995	60	240
PCB189	19.727	394,396,398	y=23.698762x-22.556630	0.9997	100	400

2.4 实际样品分析结果

本次实验考察了磁性复合材料应用于工业废水样品中 18 种 PCBs 的检测,并进行 2 个质量浓度级别(50、200 ng)加标,测定结果见表 3,样品及样品加标总离子流色谱图见图 9。结果显示,样品加标回收率范围分别为 91.8%~105% 和 92.8%~105%,RSD 范围分别为 1.7%~4.4% 和 1.6%~3.9%。废水样品和加标样品中替代物的回收率范围为 93.6%~102%。

2.5 循环使用实验结果

NiFe₂O₄/SiO₂@PDA 磁性复合材料重复萃取 6 次后,样品加标回收率范围 93.1%~103%,证明了磁性复合材料的可循环使用。



1、2.PCB28-d4 和 PCB28;3.PCB52;4.PCB101;5.PCB81; 6.PCB77;7.PCB123;8.PCB118;9、10.PCB114 和 PCB114-d4; 11.PCB138;12.PCB105;13.PCB153;14.PCB126; 15.PCB167;16.PCB156;17.PCB157;18.PCB180; 19.PCB169;20.PCB189

图 9 工业废水样品及加标样品的总离子流色谱图
Fig.9 TIC of industrial wastewater samples and spiked samples

表 3 样品测定结果

Tab.3 Samples determine results

Compounds	Background/(μg·L ⁻¹)	Spiked level/ng	Measured/(μg·L ⁻¹)	RSD/%	Recovery/%
PCB28	1.160	50	4.26,4.14,4.39,4.22,4.08,4.30	2.7	92.9
		200	14.09,13.90,14.40,14.00,13.53,13.66	2.2	96.0

续表

Compounds	Background/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Spiked level/ng	Measured/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	Recovery/%
PCB52	0.883	50	3.90, 3.83, 3.96, 4.12, 3.87, 4.14	3.4	92.6
		200	15.61, 14.67, 15.39, 14.77, 14.99, 14.11	3.6	105.0
PCB101	0.797	50	4.09, 4.22, 4.16, 4.13, 4.26, 4.09	1.7	102.0
		200	13.93, 13.46, 13.86, 14.21, 14.26, 14.38	2.4	99.5
PCB81	0.505	50	3.63, 3.57, 3.56, 3.79, 3.55, 3.47	2.9	93.0
		200	13.62, 13.43, 13.77, 13.22, 12.99, 13.54	2.1	97.0
PCB77	0.455	50	3.64, 3.43, 3.60, 3.49, 3.60, 3.67	2.5	93.5
		200	12.86, 13.11, 13.15, 14.19, 12.90, 13.41	3.7	96.1
PCB123	0.221	50	3.38, 3.66, 3.51, 3.63, 3.57, 3.69	3.1	101.0
		200	13.70, 13.25, 13.12, 13.83, 13.28, 13.23	2.2	98.9
PCB118	0.239	50	3.42, 3.44, 3.21, 3.38, 3.43, 3.48	2.8	94.5
		200	12.63, 13.11, 13.15, 14.19, 12.90, 13.41	3.9	95.4
PCB114	0.445	50	3.53, 3.72, 3.65, 3.86, 3.69, 3.65	3.0	97.9
		200	12.43, 12.69, 12.50, 13.03, 12.81, 13.31	2.6	92.8
PCB138	未检出	50	3.18, 3.30, 3.36, 3.45, 3.28, 3.51	3.5	97.6
		200	12.94, 13.11, 12.52, 12.76, 12.90, 12.73	1.6	95.5
PCB105	0.277	50	3.13, 3.16, 3.49, 3.39, 3.33, 3.43	4.4	91.8
		200	13.52, 13.21, 13.02, 14.04, 14.30, 14.15	3.9	101.0
PCB153	0.340	50	3.86, 3.97, 3.83, 3.75, 3.90, 3.70	2.6	105.0
		200	13.33, 13.66, 12.87, 13.65, 12.74, 13.45	3.3	96.4
PCB126	未检出	50	3.09, 3.15, 3.14, 2.93, 3.02, 3.18	3.0	92.6
		200	14.07, 13.81, 13.62, 13.20, 14.00, 13.80	2.3	103.0
PCB167	未检出	50	3.16, 3.06, 3.03, 3.21, 3.14, 3.10	2.1	93.5
		200	12.62, 12.52, 12.76, 12.90, 12.73	3.0	97.3
PCB156	未检出	50	3.52, 3.46, 3.48, 3.30, 3.34, 3.48	2.6	98.4
		200	12.51, 13.01, 12.87, 13.65, 12.74, 13.45	3.3	96.7
PCB157	未检出	50	3.39, 3.29, 3.25, 3.32, 3.37, 3.41	1.9	97.0
		200	13.07, 12.80, 12.46, 13.33, 13.67, 13.06	3.2	97.2
PCB180	0.310	50	3.50, 3.66, 3.39, 3.44, 3.49, 3.45	2.6	95.4
		200	12.89, 12.63, 13.02, 13.44, 12.73, 12.99	2.2	94.8
PCB169	未检出	50	3.38, 3.55, 3.46, 3.37, 3.30, 3.43	2.5	102.0
		200	13.38, 13.49, 13.42, 14.03, 12.90, 13.75	2.8	101.0
PCB189	0.167	50	3.24, 3.37, 3.28, 3.40, 3.51, 3.45	3.0	96.6
		200	13.12, 12.77, 12.72, 13.17, 13.43, 13.04	2.0	96.6
PCB28-d4	102%	50	6.35, 6.47, 6.20, 6.26, 6.07, 6.52	2.7	94.7
		200	6.82, 6.36, 6.57, 6.34, 6.20, 6.50	3.4	97.0
PCB114-d4	93.6%	50	6.20, 6.46, 6.52, 6.84, 6.28, 6.56	3.5	97.2
		200	6.14, 6.25, 6.01, 6.27, 6.59, 6.21	3.1	93.7

2.6 与文献方法比较

本方法与文献中方法比较见下表 4。由表 4

可以看出,本方法前处理提取时间仅为 1.5 min,

比表 4 中报道的提取时间缩短了 10 倍以上,在提

表 4 本方法与文献报道方法的比较

Tab.4 Comparison of the present method with methods reported in the literature

Method	Compounds	Extraction time/min	V/mL	LOD/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	Recovery/%	Ref.
SPE-GC-ECD	6 种 PCBs	—	100	0.2~1.7	1.6~11.3	78~91	[17]
SPE-GCMS	9 种 PCBs	>135	1000	1.1~2.2	0.21~4.8	77.0~106	[18]
MSPE-GC-ECD	7 种 PCBs	40	10	7.30~10.45	4.7~7.5	89.8~108.0	[12]
SPE-GCMS	18 种 PCBs	>120	1000	0.5~2.1	1.5~12	65.5~133.0	[19]
MSPE-GCMS/MS	7 种 PCBs	15	50	0.18~0.40	4.0~13.1	73.8~117.4	[20]
DLLME-GCMS	20 种 PCBs	17	10	70~1800	1.6~9.7	72~115	[1]
MSPE-GCMS	18 种 PCBs	1.5	15	30~100	1.6~4.4	91.8~105	本工作

高样品处理效率的同时还具有良好的精密度和回收率。

3 结论

本研究采用单因素实验确定了磁固相萃取得到最优萃取条件,结合 GCMS 建立了水中 18 种 PCBs 的快速测定方法,并对实际废水进行测定。在最优萃取条件下,本方法所需样品体积小,提取时间短,比文献报道中的方法缩短至少 10 倍。同时采用此法对实际废水进行测定的结果 $RSD \leq 4.4\%$,加标回收率 $91.8\% \sim 105\%$ 。表明该法具有较好的精密度和准确度,适用于水中 18 种 PCBs 的测定。

参考文献:

- [1] Wang X, Shi L, Zhao Y, Yang Y. *J. Anal. Sci.*, 2022, **38**(6):736-740.
王兴,史丽,赵阳,杨艳.分析科学学报,2022,**38**(6):736-740.
- [2] Khalid F, Hashmi M Z, Jamil N, Qadir A, Ali M I. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**(9):10474-10487.
- [3] Wu H. Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Heavy Metals in the Estuarine Area of the Dagu River. Qingdao: Qingdao University, 2023.
吴昊.大沽河河口区多氯联苯和重金属的分布、来源与生态风险评价.青岛:青岛大学,2023.
- [4] Song X L, Zhu S Q, Wu Y X, Zhong L Y, Liu Y Q. *Chin. J. Chromatogr.*, 2025, **43**(10):1154-1161.
宋新力,朱淑琪,武玉心,仲丽艳,刘雨晴.色谱,2025, **43**(10):1154-1161.
- [5] Li X G. Experimental Investigation on the Removal Mechanism of Polychlorinated Biphenyls and Chromium Contamination in Groundwater Using Modified Nano Zero-valent Iron. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2021.
李兴国.改性纳米零价铁去除地下水中多氯联苯和铬复合污染的实验研究.济南:山东建筑大学,2021.
- [6] Sun H T, Chen Q Q, Qu C K, Tian Y L, Song J X, Liu Z T, Guo J H. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2023, **253**:114713.
- [7] Montano L, Pironti C, Pinto G, Ricciardi M, Buono A, Brogna C, Venier M, Piscopo M, Amoresano A, Motta O. *Toxics*, 2022, **10**(7):365.
- [8] Song M, Zhao X X. *J. Appl. Oceanogr.*, 2023, **42**(1):128-133.
宋明,赵行行.应用海洋学学报,2023,**42**(1):128-133.
- [9] Zhang L, Li L, Zhang D Y, Zhang S G, Chen Z D. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2024, **43**(3):409-414.
张利,李莉,张登耀,张盛贵,陈自弟.分析实验室,2024,**43**(3):409-414.
- [10] Zhang W S, Wan Y, Wang H Y, Wu P. *Chem. Reagents*, 2025, **47**(7):71-77.
张文舒,万宇,王红英,吴盼.化学试剂,2025,**47**(7):71-77.
- [11] Long Z, Wang H Y, Tang Z H, Tong K, Chen C M. *Environ. Prot. Chem. Ind.*, 2025, **45**(5):702-709.
龙姿,王红燕,唐智和,仝坤,陈春茂.化工环保,2025, **45**(5):702-709.
- [12] Zhang Q Z, Huang X J, Wei S L. *Biol. Chem. Eng.*, 2024, **10**(5):88-92.
张庆珍,黄象金,韦寿莲.生物化工,2024,**10**(5):88-92.
- [13] Pang T T, Wang Q, Han L, Ding N, Wang D Y. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 2023, **39**(8):175-181.
庞田田,王强,韩璐,丁宁,王冬阳.高分子材料科学与工程,2023,**39**(8):175-181.
- [14] Dong J R, Wang X, Cao X S, Ye D R, Zhang A Y, Feng Z G. *J. Agro-Environ. Sci.*, 2025, **44**(4):1088-1097.
董佳睿,王翔,曹雪森,叶得蓉,张爱英,冯增国.农业环境科学学报,2025,**44**(4):1088-1097.
- [15] Jiang G B, Li L L, Chen T H, Yan T T, Yu K J. *New Chem. Mater.*, 2025, **53**(4):157-164.
蒋干兵,李露露,陈天欢,颜甜甜,俞科静.化工新型材料,2025,**53**(4):157-164.
- [16] Ma X H, Lin Z R, Zhao L, Ren X C, Dong Y H. *J. Anhui Agric. Sci.*, 2014, **42**(4):1047-1051;1065.
马晓红,林志荣,赵玲,任学昌,董元华.安徽农业科学,2014,**42**(4):1047-1051;1065.
- [17] Belenguer-sapiña C, Pellicer-castell E, Amorós P, Simó-alfonso E F, Mauri-aucejo A R. *Sci. Total Environ.*, 2020, **724**:138266.
- [18] Chen Y J, Pan H H, Sun Y, Liang Y. *Phys. Test. Chem. Anal. Part B Chem. Anal.*, 2022, **58**(11):1315-1320.
陈漪洁,潘慧慧,孙扬,梁玉.理化检验-化学分册,2022,**58**(11):1315-1320.
- [19] Wu Y L, Zhang Q Y, Feng Q Y, Zhang X H, Ren K K. *Water Purif. Technol.*, 2025, **44**(3):193-200.
吴艳龙,张琪雨,冯秋仪,张祥汉,任柯柯.净水技术,2025,**44**(3):193-200.
- [20] Fu S L, Zhang F, Lu J, Chen L, Cheng J, Zhu S H. *Food Mach.*, 2020, **36**(3):75-79.
付善良,张帆,陆静,陈练,成婧,朱绍华.食品与机械,2020,**36**(3):75-79.