

土壤中痕量指示性多氯联苯三种质谱检测技术的分析比较^①

王 荟¹, 章 勇¹, 王 林^{2*}, 姚林江²

(1 江苏省环境监测中心站, 南京 210036; 2 北京博赛德科技有限公司, 北京 100102)

摘要: 为分析土壤复杂基质中 7 种痕量多氯联苯(PCBs)指示剂, 分别采用常规气相-四级杆质谱(GC Q-MS)、气相-飞行时间质谱(GC TOF-MS)和全二维气相-飞行时间质谱(GC×GC TOF-MS)对土壤样品进行检测。结果显示: GC Q-MS 检测方法未能检测出复杂体系中的痕量目标物; GC TOF-MS 定性出其中 2 种 PCBs, 并检测到另外 4 种目标物的主要特征离子; GC×GC TOF-MS 则能够一次性清晰分离出样品中 7 种 PCBs 指示剂, 并同时检测到样品中其他 20 种 PCBs、杀虫剂和多环芳烃类物质, 且均获得较高匹配度。因此, 相比于常规 GC Q-MS, GC TOF-MS 具有更高的定性检测能力, GC×GC TOF-MS 分离能力最强, 且具有较高的灵敏度和分辨率。

关键词: 土壤; 四级杆质谱; 飞行时间质谱; 全二维; 多氯联苯

中图分类号: X859

多氯联苯(PCBs)作为《斯德哥尔摩公约》中最重要的 3 类有机物之一, 因具有良好的耐热性、化学稳定性和绝缘等性质, 被广泛用作变压器等设备的绝缘油、油墨中的添加剂等。研究表明, PCBs 的生物毒性对免疫、神经和内分泌系统均会产生一些不良影响^[1]。由于其持久性、抗生物降解性和蓄积性等特点, PCBs 能长期蓄积残留于各种环境介质中, 在土壤中的半衰期可长达 9~12 年^[2], 因此针对土壤介质中 PCBs 的检测也一直都是各大环境监测站检测和各类学者探索研究的基础和重点内容。目前我国针对土壤中 PCBs 的检测还没有相关标准, 全球环境监测系统/食品污染监测与评估项目(GEMS/Food)常采用 7 种 PCBs (PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180)作为 PCBs 污染状况的指示性单体^[3]。江萍等人^[4]采用了土壤中含量较高且难降解的 6 种指示剂对珠江三角洲区域的 384 个样品进行了残留状况测定, 滕应等人^[5-6]采用包括 7 种指示剂的 16 种 PCBs 对土壤 PCBs 进行了调研测定。据报道, 部分国家也采用具有一定代表性的 7 种 PCBs 作为目标物来检测和评价土壤受 PCBs 的污染程度^[7]。我国食品、水产品 and 染料等行业标准中都有测定该 7 种指示剂的相关规定^[3,8-11], 因此分析测定土壤中 7 种指示剂将具有一定实际意义和重要参考价值。

然而, 土壤中基质成分非常复杂, 这在一定程度

上将干扰痕量指示剂的检测, 因此报道的检测技术从常规方法开始逐渐过渡到高灵敏度检测技术。不少文献报道采用质谱串联方法选用适当母离子以去除基质离子的干扰, 用以提高对复杂体系中目标物的检测能力, 如谢振伟等人^[12-13]采用四级杆串联质谱测定土壤中 PCBs, 得到较低检出限, 王玉飞等人^[14]采用离子阱质谱串联测定海产品中 7 种 PCBs 指示剂, 建立了检测海产品中 PCBs 指示剂的高效、专一方法。但串联质谱除了方法开发耗时外, 对于实际样品包括土壤、食品等, 基质成分仍然十分复杂, 即使采用质谱串联方法, 基质效应及 209 种 PCBs 同系物都将干扰这类痕量指示剂的分析, 所以仅仅依靠气相或质谱联用都可能不能满足分析要求。

全二维气相色谱(GC×GC)是 20 世纪 90 年代由 Liu 等^[15]提出的一种正交分离系统, 通过分离机理不同而又相互独立的两支色谱柱以串联方式结合成二维色谱, 色谱柱间装有一个捕集再聚焦进样的调制解调器, 两根柱子的正交使得其具有峰容量大、分辨率和灵敏度高特点, 同时其具有的“族分离”和“瓦片效应”等特点在定性目标物时更加可靠。Harju 等^[16-17]采用该技术从 209 种 PCBs 中分离出 181 种, 且须采用高分辨磁质谱分离的 12 种二噁英 PCBs 在二维斑点图中的分离清晰可辨, 表明 GC×GC 强大的分离能力及分析痕量物质的最高分辨能力。该技术已在多个重

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目(1415)资助。

* 通讯作者(lin_wang@bct-tech.com)

作者简介: 王荟(1976—), 女, 江苏宿迁人, 硕士, 高级工程师, 主要从事有机分析与研究。E-mail: wh_nju@163.com

要领域,如石油、环境、中药挥发油和烟草等复杂样品中都得到了广泛应用^[18-21]。本研究分别采用常规气相四级杆质谱(GC Q-MS)、一维气相飞行时间质谱(GC TOF-MS)和全二维气相-飞行时间质谱(GC×GC TOF-MS)技术分析土壤中复杂基质下的PCBs指示剂,比较了3种质谱检测技术分析痕量化合物的能力。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

加速溶剂萃取仪 ASE200(美国 Dionex 公司);GC Q-MS QP2010E(日本 Shimadzu 公司);GC TOF-MS 和 GC×GC TOF-MS(意大利 DANI 公司);Master AS 液体自动进样器;调制解调器:环形解调器 ZX-1(美国 Zoex 公司),调制时间 4s(冷气持续冷喷,热喷气时间 300 ms)。GC Q-MS 色谱柱 DB-5 MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 Agilent 公司);GC TOF-MS 快速色谱柱 SLB-5 MS(10 m × 0.1 mm × 0.1 μm, 美国 Supelco 公司);GC × GC 一维色谱柱 DB-5 MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 二维色谱柱 DB-1701(2 m × 0.1 mm × 0.1 μm, 美国 Agilent 公司)。

铜粉、硅藻土、硅胶和硅酸镁(国药集团北京化学试剂公司);7种指示剂标样 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、和 PCB180(美国 AccuStandard 公司);检测样品为联合国规划署发放的亚洲地区第二次国际间比对样品,样品经前处理步骤,净化、浓缩成 1 ml 待测样品;正己烷、丙酮(HPLC 级,美国 Tedia 公司);载气氦气(99.9999%)。

1.2 气相和质谱操作条件

GC Q-MS 进样口温度 280℃,进样量 1 μl,不分流,柱流速 1 ml/min,柱温箱温度 45℃,保持 2 min,以 8℃/min 升至 250℃,保持 10 min。GC TOF-MS 进样口 280℃,进样量 1 μl,分流比 1:50,柱流速 0.5 ml/min,柱温箱温度 60℃,以 15℃/min 升至 120℃,保持 2 min,以 25℃/min 升至 260℃,保持 2 min。GC×GC 进样口 280℃,进样量 1 μl,不分流,柱流速 0.8 ml/min,柱温箱温度 100℃,保持 2 min,以 20℃/min 升至 160℃,以 2℃/min 升至 220℃,以 3℃/min 升至 270℃,保持 10 min。

3种质谱参数中相同条件的是离子源 220℃,传输管线 280℃,质量范围 100~500 amu,GC Q-MS 采用全扫描模式,GC TOF-MS 和 GC×GC TOF-MS 采集频率分别为 25 spe/s 和 50 spe/s,溶剂延迟时间分别为 11、1 和 10 min。

1.3 前处理和净化步骤

1) 快速溶剂萃取法。称取 2 g(精确至 0.01 g)均

匀试样置于 ASE 萃取池中,加入足量 100~200 目硅藻土填满萃取池。设定萃取温度 100℃,压力 1.03×10^7 Pa,萃取时间 8 min,萃取溶剂为 30 ml 正己烷-丙酮混合溶液(v:v, 1:1)。萃取结束后,将萃取液氮吹浓缩至体积 1 ml,置换溶剂为正己烷体系。

2) 铜粉除硫。称取经 10% HNO₃ 水溶液酸化的 2 g 铜粉,水洗至洗出液 pH 为中性,再先后分别 3 次加入丙酮除水后,加入 1 ml 浓缩液进行除硫。该过程重复 2~3 次,直至铜粉颜色不再变暗为止。最后将样品浓缩至 1 ml,以待净化。

3) 混合硅胶净化。在直径为 1 cm 的净化柱中按从上至下顺序,依次加入经老化后的硅胶与硅酸镁各 4 g,经 10 ml 正己烷淋洗柱后,加入除硫后的浓缩液,用 20 ml 正己烷进行洗脱并氮吹浓缩至 1 ml,混匀后转移至 2 ml 进样瓶,待上机检测分析。

2 结果与讨论

2.1 GC Q-MS 数据结果

图 1 为 GC Q-MS 分析浓缩样品的色谱图,从图中可知,样品中存在较多组分。通过提取各目标物的特征离子,定性其中 7 种目标物指示剂。以 PCB28 为例,图 1 为在整个扫描时间范围内提取的特征离子 m/z 256、258 和 186,这些特征离子响应值几乎为基线水平,即该方法未能检测出 PCB28。采样相同方法查找另外 6 种指示剂,皆未能找到相应特征离子,表明由于样品待测物浓度过低,干扰较大,采用常规 GC Q-MS 不能达到检测各目标物目的。

2.2 GC TOF-MS 数据结果

图 2 为 GC TOF-MS 分析相同浓缩样品的色谱图。由于 TOF 为全离子接收型质谱,对于这种非常复杂的样品,该种检测方法要明显优于常规四级杆质谱的分析。该检测定性方法仍采用提取 7 种指示剂的特征离子查找痕量目标化合物。在查找 PCB28 特征离子 m/z 256、258 和 186 时,发现 PCB28 可能和土壤萃取液中其他化合物共流出,与标准谱库 NIST 匹配时,在列表中为第 14 个,匹配度 514。提取 PCB52 特征离子 m/z 292、220 和 290 时,发现图 2 很明显存在该类物质,经放大和扣除背景后出现图 3 中的质谱图,再经与 NIST 匹配检索确认为其中一种 PCB;但由于目标物浓度太低和基质效应带来的质谱图干扰,以及使用 10 m 快速色谱柱使得共流出组分较多,即使在扣除背景后干扰离子还是较大,发现匹配度偏低。采用相同方法,除 PCB180 几乎未发现其特征离子外,质谱碎片中都能找出其他 4 种化合物的特征离子,但由于和柱流失峰的碎片离子共流出,而不能准确定性。与四级杆质谱检测技术相比,TOF 虽然

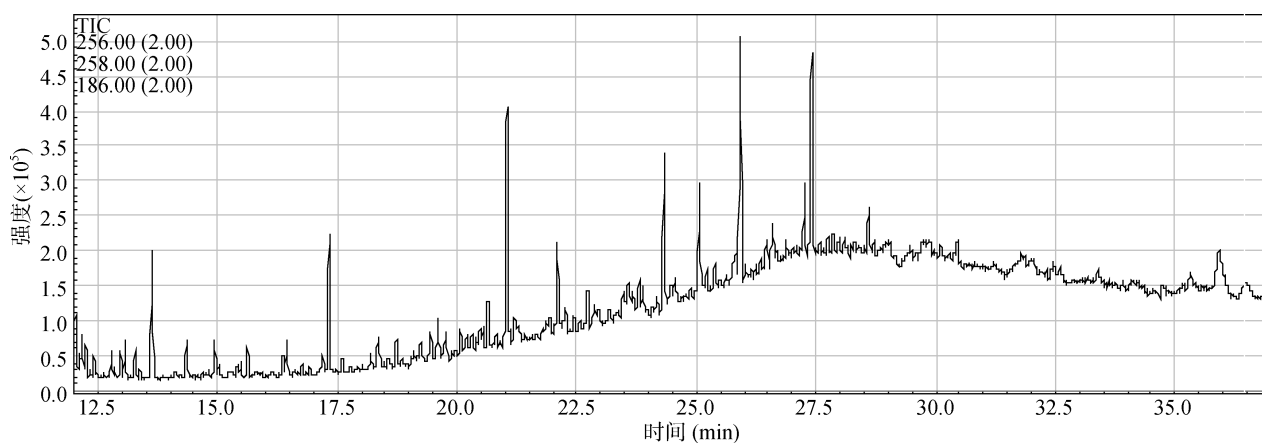


图 1 GC-QMS 分析浓缩样品的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of analyzing sample by GC-QMS

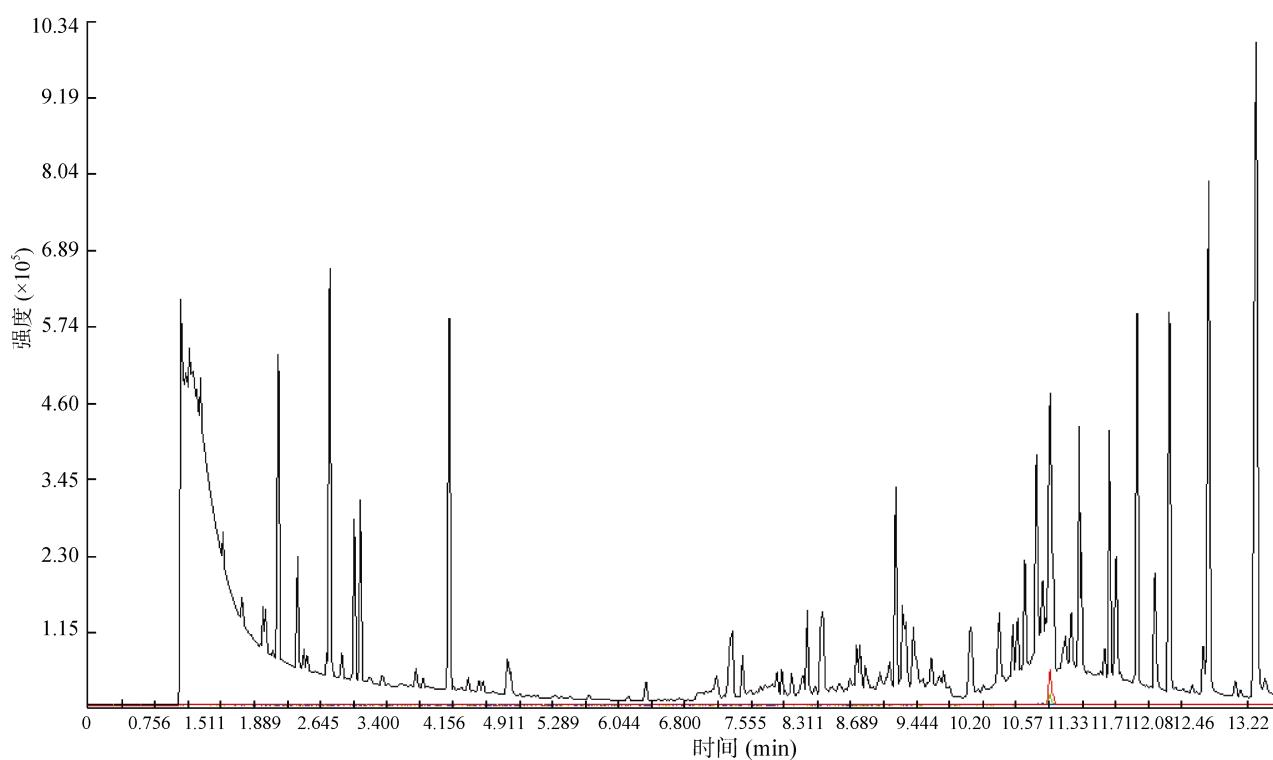


图 2 GC TOF-MS 分析样品的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of analyzing sample by GC TOF-MS

共流出物较多,但在全质量范围内对离子的高质量采集接收,使得其能够检测出各目标物的特征离子,且若干干扰影响不是较大,扣除背景干扰后能够定性出其中的痕量目标物。

2.3 GC×GC TOF-MS 数据结果

图 4 和图 5 分别为采用 GC×GC TOF-MS 得到的二维斑点图和三维立体图。从图中同样可以看出,样品成分极其复杂。另外,所得数据具有典型的“规律性”:在分离的斑点图中,实心线区域物质基本都为饱和长链烃物质,虚线区域则为环状不饱和烃类化

合物;各组分在二维上,按照极性大小的不同,皆在较长的保留时间段顺序出峰,在一维上则依据沸点大小的不同进行有效分离。在相同的一维保留时间里,饱和长链烃和环状不饱和烃类物质在一维 GC 上可能为共流出物,但在二维上,由于极性大小的不同从而得到分离。

采用 7 种指示剂标样以相同的操作条件进行分析,用以对实际样品中 7 种指示剂的定性。通过特征离子的提取查找和标样的一维、二维保留时间联合定性,准确检测出添加的 7 种痕量指示剂:PCB28、

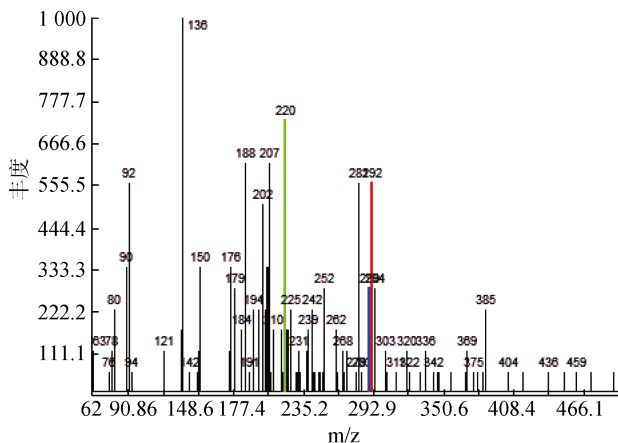


图 3 检测出的 PCB 质谱图

Fig. 3 Example of detected PCB through extracting characteristic ion

PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180，如图 6 所示。图 6 中还可看出，7 种 PCBs 目标化合物皆在较短的二维保留时间出峰，很好地避开了与复杂样品本底中干扰物质的共流出。图 7 表明，在该土壤样品中还清晰地发现另外 20 种 PCBs 和一种杀虫剂艾氏剂，所有化合物列表见表 1(表中保留时间不同的化合物最终的匹配结果为同一个物质，这是由于 PCBs 同系物的质谱图相似导致，并不代表为同一物质，而是同分异构体)。这些常见 POPs 在该体系中含量都极低，而 GC×GC TOF-MS 方法由于调制解调器对所有组分的冷冻捕集再聚焦作用，实现了一次性从复杂本底中分离这些痕量物质。而且，将所考察的目标物与 NIST 库匹配，除第 21 和 31 个

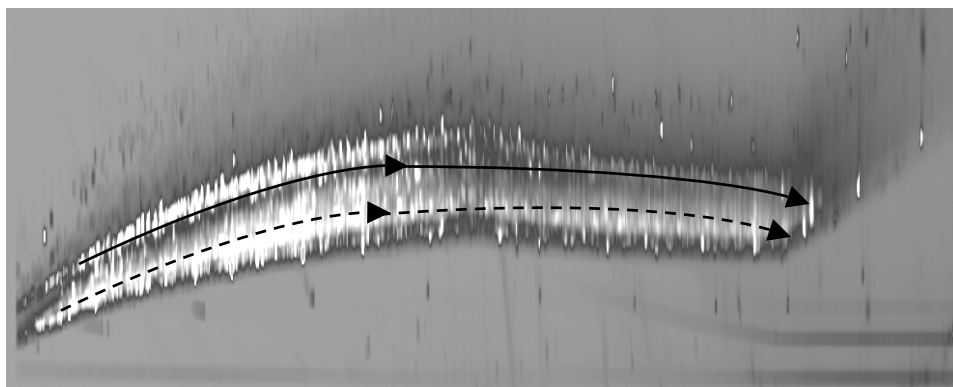


图 4 GC×GC TOF-MS 分析样品的二维图

Fig. 4 2D blob chromatogram of sample by GC×GC TOF-MS

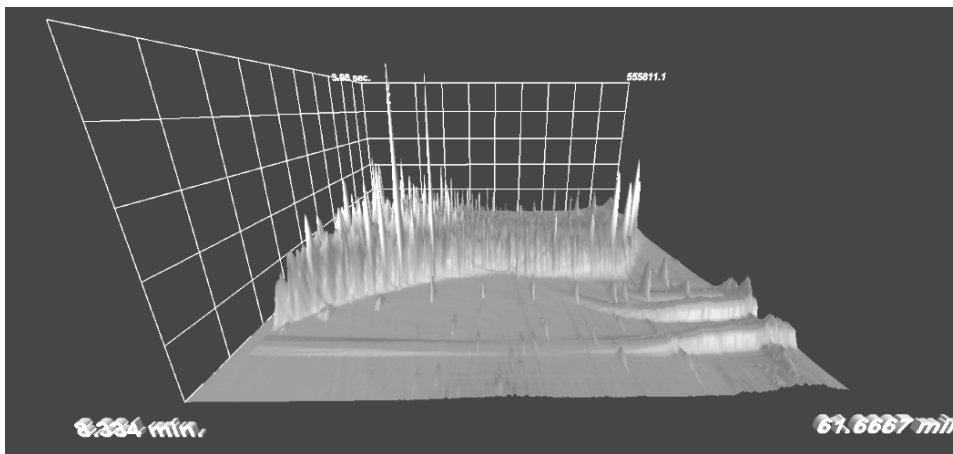


图 5 GC×GC TOF-MS 分析样品的三维立体图

Fig. 5 3D space diagram of sample by GC×GC TOF-MS

物质由于峰面积太小(只有 5 和 6)和基质干扰太大导致匹配度分别为 582 和 625 外,大部分化合物反相匹配度皆大于 750,即较准确的定性结果。以杀虫剂艾氏剂为例,图 8 显示样品的质谱图与 NIST 库匹配结果,匹配列表中第一个物质即为艾氏剂,正反匹配度分别为 764、783。说明 GC×GC TOF-MS 即使分析含

量极低的目标物,由于其强大的柱容量和分辨率以及 TOF 对离子的高效利用率等特点,保证了与谱库匹配的高准确性。

此外,还可以从 GC×GC TOF-MS 检测数据中找到如萘、菲等多环芳烃和塑化剂等类的物质,这些物质和 POPs 一样,为难于降解且具有强毒性的有

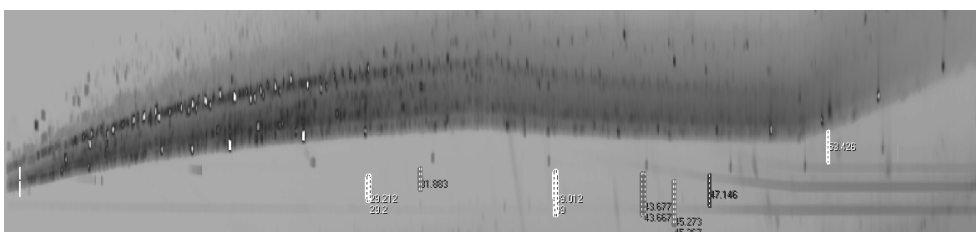


图 6 复杂体系中 GC×GC TOF-MS 确认检测的 7 种 PCBs 指示剂

Fig. 6 Confirmed indicator PCBs in complicated matrix by GC×GC TOF-MS

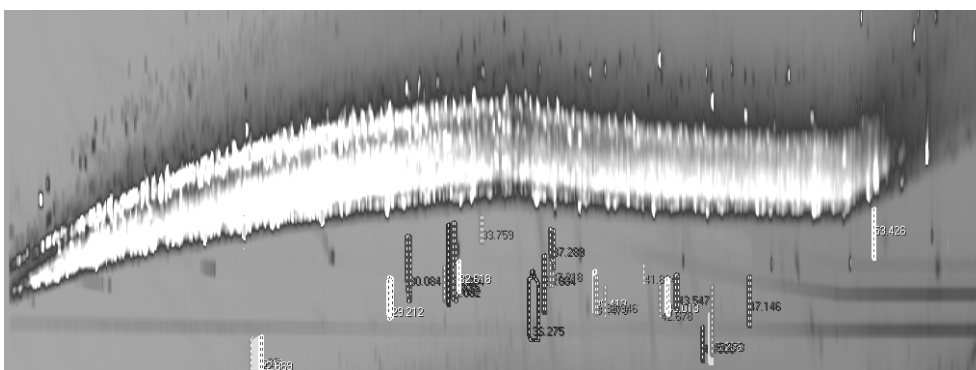


图 7 复杂体系中 GC×GC TOF-MS 检测出的 27 种 PCBs 和 1 种杀虫剂

Fig. 7 27 detected PCBs and 1 pesticide in complicated matrix by GC×GC TOF-MS

表 1 GC×GC TOF-MS 分析样品的化合物列表

Table 1 Compound lists of samples by GC×GC TOF-MS

编号	一维保留时间(min)	二维保留时间(s)	化合物	匹配度	峰面积
1	22.27	0.2	1,1-Biphenyl, 2,6-dichloro-	867	330
2	22.47	0.18	1,1-Biphenyl, 2,4-dichloro-	893	452
3	22.669	0.16	1,1-Biphenyl, 2,6-dichloro-	867	433
4	25.956	1.36	Phenanthrene	915	1727
5	29.212	0.72	1,1-Biphenyl, 2,4,4-trichloro-	822	1114
6	30.084	1.04	2,4,6-Trichloro-1,1-biphenyl	880	451
7	31.883	0.96	1,1-Biphenyl, 2,2,5,5-tetrachloro-	809	17
8	32.082	0.92	1,1-Biphenyl, 2,2,5,5-tetrachloro-	831	757
9	32.284	1.04	1,1-Biphenyl, 2,2,3,4-tetrachloro-	864	402
10	32.35	0.98	1,1-Biphenyl, 2,2,5,6-Tetrachloro-	928	859
11	32.618	1.06	1,1-Biphenyl, 2,2,3,4-tetrachloro-	886	132
12	33.478	0.66	Aldrin	783	464
13	33.759	1.52	2,2,3,6-Tetrachloro-1,1-biphenyl	828	182
14	36.275	0.52	Benzene,pentachloro(trichloroethyl)-	904	2415
15	36.884	0	2,3,4,5-Tetrachloro-1,1-biphenyl	759	68
16	37.218	1.08	1,1-Biphenyl, 2,3,5,5-tetrachloro-	933	453
17	37.289	1.34	2,2,3,4,6-Pentachloro-1,1-biphenyl	848	511
18	39.012	0.72	1,1-Biphenyl, 2,2,4,5,5-pentachloro-	785	4295
19	39.413	0.8	1,1-Biphenyl, 2,2,4,5,6-Pentachloro-	821	504
20	39.479	0.74	2,2,3,4,4-Pentachloro-1,1-biphenyl	858	498
21	39.946	0.76	2,3,4,4,5-Pentachloro-1,1-biphenyl	582	5
22	41.884	1.06	2,3,4,4,5-Pentachloro-1,1-biphenyl	720	134
23	42.678	0.68	2,2,3,3,5,6-Hexachloro-1,1-biphenyl	756	317
24	43.013	0.76	2,2,3,3,5,6-Hexachloro-1,1-biphenyl	767	209
25	43.547	0.84	2,2,3,4,5,6-Hexachloro-1,1-biphenyl	895	933
26	43.677	0.6	1,1'-Biphenyl, 2,3',4,4',5-pentachloro-	M.	4439
27	44.806	0.32	2,2,3,4,6,6-Hexachloro-1,1-biphenyl	801	22
28	45.206	0.36	2,2,3,4,5,6-Hexachloro-1,1-biphenyl	854	84
29	45.273	0.36	2,2,3,4,5,6-Hexachloro-1,1-biphenyl	892	2854
30	47.146	0.78	1,1-Biphenyl, 2,2,4,4,5,5-hexachloro-	754	68
31	53.426	1.54	1,1-Biphenyl, 2,2,3,4,4,5,5-heptachloro-	635	6

注：表中 M. 表示经过验证后手动添加的物质。

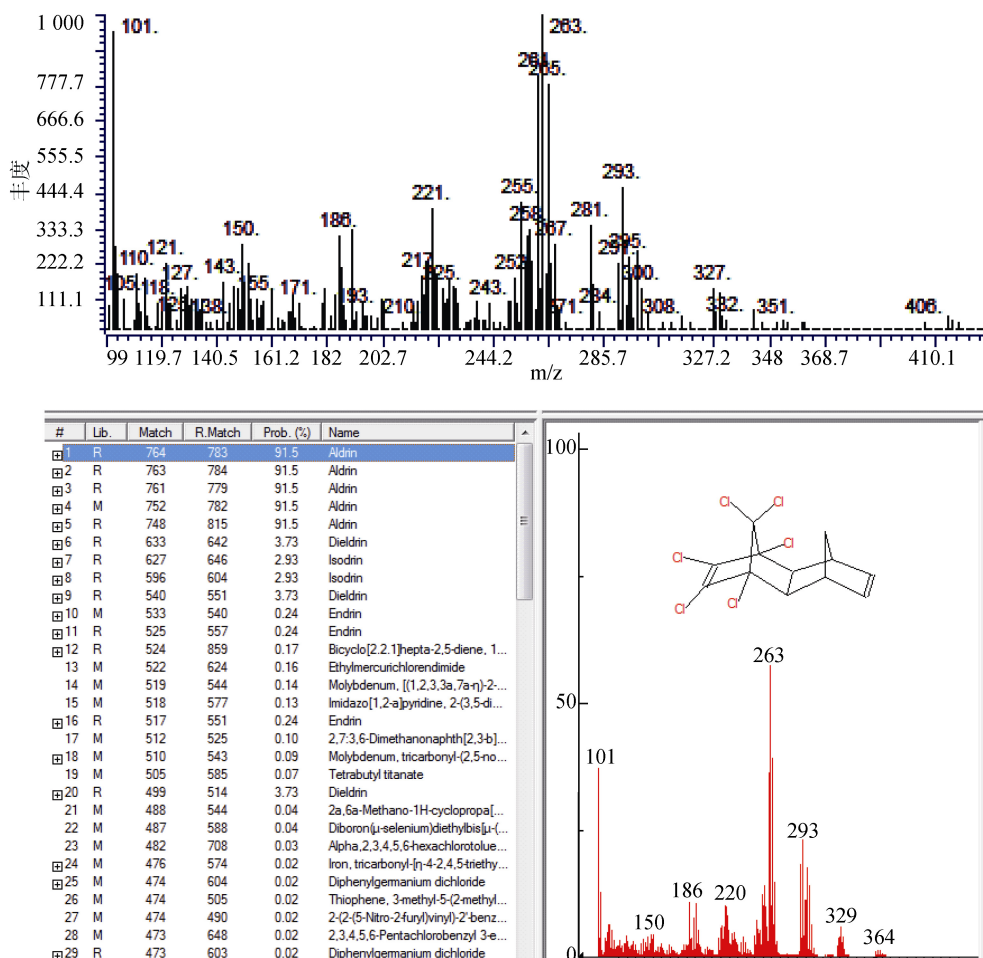


图 8 复杂体系中 GC×GC TOF-MS 检测匹配出的杀虫剂艾氏剂

Fig. 8 Example of detected pesticide and matched result in complicated matrix by GC×GC TOF-MS

机污染物。由此, GC×GC TOF-MS 检测技术不仅能够一次性检测出目标物的信息, 还能同时检测和评价介质中可能存在的其他污染物, 如杀虫剂和多环芳烃类等。

3 结论

通过 GC Q-MS、GC TOF-MS 分析相同土壤样品的检测比较得知, TOF-MS 由于在全质量范围内对所有碎片离子的全接收, 能够检测出本底干扰非常大的痕量目标物的特征离子, 从而根据去卷积或扣除背景后定性检测出目标物; 扫描方式的 Q-MS 对于检测该类物质时, 在依次扫描碎片离子时, 很可能丢失了其碎片离子而不能达到检测目的。与前二种技术相比较, GC×GC TOF-MS 能够准确定性出其中 7 种指示剂, 同时在分析中能够一次性检测出另外两种检测手段未能分离的其他 20 种 PCBs 和杀虫剂, 以及多环芳烃和塑化剂等。在二维斑点图中, PCBs 在较短的二维保留时间出峰, 一定程度上很好避开了与本底的共流出, 使得定性结果更加准确。GC×GC TOF-MS

具有强大的分离能力和较高的分辨率和灵敏度, 在定性上更加准确和可靠, 这也缘于 TOF 对所有碎片离子的高效利用率, 从而保证与谱库的高匹配度。本研究结果对分析土壤中类似痕量目标物或需要一次性考察多种重要污染物的研究具有重要参考和实际意义。

参考文献:

- [1] 傅武胜, 林麒, 吕华东, 蔡一新. 加速溶剂萃取-气相色谱质谱联用法测定食品中指示性多氯联苯的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(9): 1 025-1 028
- [2] 俞是聃, 曾子安, 林达. 快速溶剂萃取、色质联机法及气相色谱法测定土壤中多氯联苯[J]. 干旱环境监测, 2009, 23(1): 1-5
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. 食品中指示性多氯联苯含量的测定(GB/T 5009.190-2006)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [4] 江萍, 赵平, 万洪富, 郭志兴, 张天彬, 杨国义, 侯梅芳. 珠江三角洲典型地区表层农田土壤中多氯联苯残留状况[J]. 土壤, 2011, 43(6): 948-953
- [5] 滕应, 郑茂坤, 骆永明, 高军, 李振高, 吴龙华. 长江三角洲典型地区农田土壤多氯联苯空间分布特征[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3 477-3 482

- [6] 安琼, 董元华, 王辉, 陈芳, 张劲强. 长江三角洲典型地区农田土壤中多氯联苯残留状况[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 528-532
- [7] 唐红卫, 吴诗剑, 钱瑾. 关于多氯联苯测定的探讨[J]. 上海环境科学, 2006, 29(3): 132-136
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. 纸、纸板和纸浆 7 种多氯联苯(PCBs)含量的测定(GB/T 25001-2010)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010
- [9] 国家水产品质量监督检验中心. 水产品中多氯联苯残留量的测定气相色谱(GB/T 22331-2008)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [10] 农业部食品质量监督检验测试中心. 乳与乳制品中多氯联苯的测定气相色谱法(NY/T1661-2008)[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. 染料产品中多氯联苯的测定(GB/T 24165-2009)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
- [12] 谢振伟, 杨坪, 廖翀, 任朝辉, 郭重华, 吴小清, 廖激. 串联四极杆质谱(GC-QqQ-MS/MS)测定土壤中的有机氯农药和多氯联苯[J]. 中国环境监测, 2008, 24(5): 20-24
- [13] 孙伟红, 魏志强, 冷凯良, 王志杰, 翟毓秀. 气相色谱-串联质谱法测定贝类中指示性多氯联苯[J]. 分析科学学报, 2009, 25(6): 647-651
- [14] 王玉飞, 金米聪, 陈晓红. 海产品中指示性多氯联苯单体的 GC/MS/MS 法快速定量测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(8): 1 511-1 512
- [15] Liu Z, Phillips JB. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface[J]. Journal of Chromatographic Science, 1991, 29: 227
- [16] EPA 1668a. Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids and Tissue by HRGC/HRMS[S]. Washington DC: Office of Water and Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division, 2003
- [17] Harju M, Danielsson C, Haglund P. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of the 209 polychlorinated biphenyls[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1019: 111-126
- [18] Tessaroloa NS, Dos Santosb LRM, Silva RSF. Chemical characterization of bio-oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1279: 68-75
- [19] Diehl JW, Di Sanzo FP. Determination of aromatic hydrocarbons in gasolines by flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1080: 157-165
- [20] 武建芳, 路鑫, 唐婉莹, 孔宏伟, 周申范, 许国旺. 全二维气相色谱-飞行时间质谱用于莪术挥发油分离分析特性的研究[J]. 分析化学, 2004, 32(5): 582-586
- [21] 朱书奎, 路鑫, 邢钧, 孔宏伟, 许国旺, 吴采樱. 全二维气相色谱-飞行时间质谱用于烟用香精化学组分的分析[J]. 分析化学, 2006, 34(2): 191-195

Comparison of Three Mass Spectrum Detection Techniques for Polychlorinated Biphenyl Indicators in Soil

WANG Hui¹, ZHANG Yong¹, WANG Lin^{2*}, YAO Lin-jiang²

(1 Jiangsu Environmental Monitoring Central Station, Nanjing 210036, China;

2 BCT Technology Co. Ltd., Beijing 100102, China)

Abstract: To achieve the analysis of polychlorinated biphenyl (PCB) indicators in soil with complicated matrix, three mass spectrum detection techniques, such as gas chromatography quadrupole mass spectrometry (GC Q-MS), GC time-of-flight (GC TOF-MS) and comprehensive two-dimensional TOF (GC×GC TOF-MS) were applied. It showed that GC Q-MS failed to detect the targets; GC TOF-MS could analyze two of the targets and detect the characteristic ions of another 4 target compounds; GC×GC TOF-MS could precisely separate 7 indicators of PCBs with high matched results, simultaneously it could detect the other 20 PCBs, some pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons. It revealed that compared with Q-MS, TOF-MS is the higher analysis technique for detection and GC × GC TOF-MS has the most powerful separation ability, the highest sensitivity and resolution.

Key words: Soil; Quadrupole mass spectrometry; Time-of-flight mass spectrometry; Comprehensive two-dimensional; Polychlorinated biphenyls