

同位素稀释-气相色谱串联质谱法测定沉积物中的氯苯类化合物

黄思静^{1,2*} 汪义杰³ 任明忠² 朱 斌¹ 张素坤² 许振成²

(1. 华南理工大学分析测试中心, 广州, 510640; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655;
3. 珠江水利科学研究院, 广州, 510611)

氯苯类化合物(chlorobenzenes, CBs)作为化工原料、有机合成中间体等广泛用于化工、医药、制革等行业,大多具有致癌、致畸和致突变性,在环境中普遍存在,对环境具有潜在危害,因此检测氯苯类化合物具有重要的现实意义。

目前,超声波提取、索氏提取等方法在有机分析中广泛应用,但耗时长、溶剂用量大、易造成二次环境污染,而快速溶剂萃取(ASE)具有萃取效率高、耗时短、溶剂用量少的优点,广泛用于样品中有机污染物的提取。同位素稀释法被认为是环境介质中 POPs 定性和定量最准确的方法,目标化合物和同位素稀释剂的物理化学性质极其相似,在前处理过程中始终保持相似行为,充分保证分析物的回收率,以取得准确可靠的定量结果。在仪器检测方面,氯苯类一般采用气相色谱或气相色谱质谱进行测定,而气相色谱串联质谱的多重反应监测模式(MRM)可以克服这两种方法易出现假阳性或阴性结果、灵敏度不够高以及受基体干扰大的不足,取得更满意的检测结果。

本文采用快速溶剂萃取、硅胶-氧化铝复合柱和同位素稀释-气相色谱串联质谱处理和测定样品,建立了沉积物中氯苯类化合物的测定方法;还对该方法的准确度和精密度的进行了考察,并对实际样品进行了测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N/Quattro Micro GC 气相色谱串联质谱联用仪(美国 Waters 公司);快速溶剂萃取仪 ASE300(美国 Dionex 公司)。

氯苯类混合标准溶液为 1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯和 1,2,3,5-四氯苯、五氯苯、六氯苯;回收率指示物为¹³C-1,4-二氯苯,¹³C-1,2,3-三氯苯,¹³C-1,2,3,4-四氯苯,¹³C-五氯苯,¹³C-六氯苯;内标为¹³C-1,2,3,4-四氯苯。

二氯甲烷、正己烷、甲苯、甲醇、丙酮为色谱纯(德国 Merck);无水 Na₂SO₄(优级纯);硅胶(80—100 目,分析纯);氧化铝(100—200 目,分析纯);无水 Na₂SO₄,硅胶和氧化铝使用前经 450 °C 高温灼烧 4 h。

1.2 样品处理

称取 10 g 经冷冻干燥、研磨、过 100 目筛的沉积物样品,与无水 Na₂SO₄混合均匀,添加回收率指示物,用快速溶剂萃取仪萃取,萃取剂为 1:1(V/V)的二氯甲烷:丙酮^[5],萃取温度 100 °C,压力 1500—2000 psi,预热时间 5 min,静态提取 5 min,循环 1 次。萃取完成后将萃取液转移至玻璃烧瓶中浓缩至 1 mL 待净化。

选取玻璃层析柱进行湿法填柱,自下而上依次填入 1 cm 无水 Na₂SO₄、6 cm 中性氧化铝、12 cm 中性硅胶和 1 cm 无水 Na₂SO₄。依次用 20 mL 正己烷和 20 mL 正己烷:二氯甲烷(1:1,V/V)预冲洗,然后将浓缩的样品完全转移至硅胶-氧化铝复合柱,用 70 mL 正己烷:二氯甲烷(1:1,V/V)洗脱,将洗脱液浓缩至 1 mL,氮吹至近干,用正己烷定容至 50 μL,加入内标上机分析测定。

1.3 色谱质谱条件

色谱条件:DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 280 °C;传输线温度 300 °C;载气为高纯氮气(>99.999%),流速 1 mL·min⁻¹,恒流,不分流进样,进样体积 1 μL;程序升温:40 °C 保持 4 min,以 5 °C·min⁻¹升至 100 °C,保持 2 min,再以 10 °C·min⁻¹升至 300 °C,保持 5 min。

质谱条件:EI+模式,离子源温度 250 °C;扫描方式:多重反应监测模式(MRM);溶剂延迟时间:5 min。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件

快速溶剂萃取的相关参数参照美国 EPA 方法,使用 1:1 丙酮和二氯甲烷混合溶剂,为确保样品萃取的充分性,静态提取循环次数为 1 次。将标准样品和无水 Na₂SO₄混匀提取,直接上机测定,回收率结果显示快速溶剂萃取具有很好的萃取效率,萃取效率范围在 90.5%—105.1%。快速溶剂萃取耗时短,传统索氏提取需要至少 16 h,而快速溶剂萃取仅需要

2011 年 11 月 3 日收稿。

* 通讯联系人 Tel: 020-87111322-809;E-mail: sijinghuang@163.com

不到 30 min,大大节省了萃取时间.溶剂的用量由 150—180 mL 减少到 30—50 mL,节省了 72%—80%.

中性硅胶-中性氧化铝复合柱,可去除大部分基质、着色物、弱极性物质等干扰物质,基本上可去除干扰氯苯类的大部分杂质,达到仪器的检出条件,且减少样品对仪器的污染程度.对比同一样品净化前和净化后上机测定结果,发现未净化的样品本底干扰较大,杂峰多,影响定量分析的准确性.净化过程可能导致一定的损失量,但可以通过回收率指示物的回收率对结果进行校正,回收率指示物的回收率在 80%—120%,满足样品测定要求.

2.2 质谱条件优化

使用 MRM 模式测定时,主要针对特征离子对和碰撞能量进行优化.首先是特征离子对的选择,母离子通常通过全扫描得到,选择质谱图中的基峰或较大峰,尽量选择较大的分子离子峰;子离子是 Daughter 模式下扫描得到,一个子离子和一个母离子组成一对特征离子对.因此,特征离子对作为 MRM 下的定性或定量离子对.

特征离子对选定后,为达到最佳灵敏度,必须优化碰撞能量.在不同的碰撞能量下扫描化合物,如 5 eV、10 eV、15 eV 等,不同能量下离子碎裂程度不同,兼顾母离子和子离子的丰度值,确定最佳碰撞能量.通过优化,确定了氯苯类化合物、同位素稀释剂和内标物的 MRM 条件,见表 1.

表 1 氯苯类化合物的 MRM 条件、线性相关系数和检测限

化合物	保留时间/min	特征离子对	碰撞能量/eV	线性相关系数	检测限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1,3-二氯苯	12.55	146 > 111	20	0.9991	0.05
¹³ C-1,4-二氯苯	12.84	152 > 117	20		
1,4-二氯苯	12.86	146 > 111	20	0.9992	0.05
1,2-二氯苯	13.39	146 > 111	20	0.9997	0.05
1,3,5-三氯苯	16.41	180 > 145	15	0.9990	0.05
1,2,4-三氯苯	17.98	180 > 145	15	0.9992	0.05
¹³ C-1,2,3-三氯苯	19.06	186 > 151	15		
1,2,3-三氯苯	19.08	180 > 145	15	0.9994	0.05
1,2,3,5-四氯苯和 1,2,4,5-四氯苯	21.95	216 > 179	15	0.9997	0.1
¹³ C-1,2,3,5-四氯苯	21.95	222 > 185	15		
¹³ C-1,2,3,4-四氯苯	22.88	222 > 185	15		
1,2,3,4-四氯苯	22.88	216 > 179	15	0.9990	0.1
¹³ C-五氯苯	25.11	256 > 221	15		
五氯苯	25.13	250 > 215	15	0.9997	0.01
¹³ C-六氯苯	27.56	290 > 255	15		
六氯苯	27.56	284 > 249	15	0.9995	0.01

2.3 方法的线性相关系数,检测限,回收率和精密度

方法的线性相关系数在 0.9990—0.9997,线性良好,检测限为 0.01—0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,具体结果见表 1.沉积物样品中加标浓度为 5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,重复测定 6 次,加标回收率在 86.2%—108.3% 之间,满足方法学验证中回收率在 80%—120% 的要求,相对标准偏差 RSD 均小于 20%,也满足方法学的要求.

2.4 实际样品分析

取 3 个沉积物样品 1[#]—3[#],按照实验方法进行测定,结果见表 2.检测结果显示,3 个底泥样品中氯苯类化合物均有不同程度检出,受到不同程度污染.

表 2 3 个沉积物样品中氯苯类化合物检测结果($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

化合物	1 [#]	2 [#]	3 [#]	化合物	1 [#]	2 [#]	3 [#]
1,3-二氯苯	1.03	8.20	3.15	1,2,3-三氯苯	4.53	9.51	8.16
1,4-二氯苯	3.54	5.02	4.82	1,2,3,5-四氯苯和 1,2,4,5-四氯苯	8.20	10.5	8.41
1,2-二氯苯	2.86	4.25	0.43	1,2,3,4-四氯苯	1.04	8.24	5.87
1,3,5-三氯苯	7.05	15.41	12.5	五氯苯	4.88	3.22	3.38
1,2,4-三氯苯	3.42	10.36	9.84	六氯苯	10.46	24.35	21.28

3 结论

本文采用快速溶剂萃取提取目标物,硅胶-氧化铝复合柱净化样品,同位素稀释-气相色谱串联质谱法检测沉积物中的氯苯类化合物,检测限为 0.01—0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,加标回收率在 86.2%—108.3%.该方法具有快速高效,精密度高,准确度好等优点,适合沉积物样品中氯苯类化合物的测定.

关键词: 快速溶剂萃取, 同位素稀释, 气相色谱串联质谱, 氯苯类, 沉积物.