

· 争鸣与探索 ·

大体积进样与分流/不分流进样气相色谱 / 质谱测定二噁英的对比

务宗伟

(洛阳市辐射环境监督管理站, 河南 洛阳 471002)

摘 要: 选取传统分流/不分流进样技术与大体积进样技术, 结合气相色谱/质谱测定条件, 对二者的测定效果和不同进样量的色谱图进行了分析对比。结果表明, 使用大体积的进样测定二噁英, 在不影响色谱分离度的同时可以大幅度提高仪器分析的灵敏度, 可以代替传统分流/不分流进样。

关键词: 气相色谱/质谱; 大体积进样; 分流/不分流进样; 二噁英

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)05-0048-04

Comparison of Large Volume Injection and Split/splitless Injection for Dioxin Determination by Gas Chromatography/mass Spectrometry

WU Zongwei

(Luoyang Radiation Environmental Supervise Station, Luoyang, Henan 471002, China)

Abstract: The performances and chromatograms of different injection volume were compared by gas chromatography/mass spectrometry coupled with large volume injection or traditional split/splitless injection at selected parameters for dioxin determination. The results showed that the separation performance was not affected and analytical sensitivity was greatly increased by large volume injection. The large volume injection technique could take place of traditional split/splitless injection.

Key words: Gas chromatography/mass spectrometry; Large volume injection; Split/splitless injection; Dioxin

二噁英是两类化学结构和毒理学性质相似的三环多氯代芳香烃类化合物的简称^[1], 包括多氯代-苯并二噁英 (polychlorinated dibenzodioxins, PCDDs) 和多氯代-苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)。PCDDs 和 PCDFs 各有 75 个和 130 个同族体 (congener)。2001 年, 由联合国环境署 (UNEP) 组织签订了斯德哥尔摩公约, 二噁英被列入受控的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs)^[2]。二噁英的化学检测方法一般采用气相色谱分离, 电子捕获检测器 (electron capture detector, ECD), 质谱检测器 (mass spectrometry, MS) 等检测, 但与 MS 联用检测是最常用的方法^[3-4]。

在环境样品中, 二噁英大多在 pg/g 或 pg/L 水

平甚至更低。为了满足二噁英的超痕量分析要求, 需要最大限度地降低检测限, 提高分析灵敏度。这常通过两种方法实现: 第一种是提高分析仪器的灵敏度。在目前的条件下仪器的分析技术趋于成熟, 大幅度提高灵敏度已经不太现实; 第二种是增加进样量。对于这种方法有两种途径可以实现, 第一是增加样品提取量, 同时加大样品的浓缩倍数后进样, 这种方法浓缩可以达到数万倍。但由于提取器容量的限制, 不可能无限地增加提取量, 并且增加提取量会造成样品前处理工作量的大大增加。目前将样品提取液浓缩至 10 μ L ~ 20 μ L 主要采用氮

收稿日期: 2008-03-20; 修订日期: 2008-06-23

作者简介: 务宗伟 (1957—), 男, 河南洛阳人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测和研究。

吹浓缩的方法,很容易造成样品的损失,要求操作人员十分小心。第二种途径是采用大体积进样技术。程序升温大体积进样是目前应用最多的一种大体积进样技术,是在温度较低时用载气将溶剂迅速带走,然后利用可快速程序升温的进样器将样品汽化进样,从而实现大体积进样。这种方法最明显的优点是可以在毛细管色谱柱上实现几十甚至上百微升的进样量,从而大大降低了检测限。

从 20 世纪 90 年代,大体积进样技术已经用于环境样品的测定^[5]。在我国,该项技术被用于分析痕量氯霉素^[6],饮用水和地下水中的苯基脲类和三嗪类除草剂^[7],空气中的痕量苯^[8],毒鼠强和氟乙酰胺^[9]等。气相色谱/质谱法在测定痕量的有机磷农药中也被应用^[10],现结合弗科斯科技有限公司的 GC 多模式进样系统,对大体积进样模式和常规的分流/不分流模式在分析二噁英的试验中进行了对比评价。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 N 气相色谱仪 (Wilmington, USA) 连接 5973 质谱。

GC 多模式进样系统 OPTIC 3 (弗科斯科技有限公司,荷兰);大体积进样衬管 P/No: A100060。大体积进样衬管见图 1。

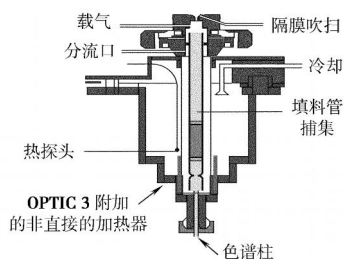


图 1 大体积进样衬管示意

试验所用溶剂为农残级 (Fisher 公司);柱效检查标准初始溶液 (ED - 935, TCDD Column Performance Check Solution) (Cambridge 公司),见表 1。

取表 1 初始标准溶液 10 μL,分别稀释至 5 倍,10 倍,25 倍,50 倍,100 倍。初始标准溶液和稀释后的系列溶液分别进样 1 μL,5 μL,10 μL,

表 1 柱效检查二噁英单体初始标准溶液

单体名称	质量 m / μg	体积 V / mL	检测离子峰 质荷比 m/z
2, 3, 7, 8 - TetraCDD	100	550	320, 322
1, 2, 3, 4 - TetraCDD	100	550	320, 322
1, 4, 7, 8 - TetraCDD	100	550	320, 322
1, 2, 3, 7/1, 2, 3, 8 - TetraCDD pair	100	550	320, 322
1, 2, 7, 8 - TetraCDD	200	550	320, 322
1, 2, 6, 7 - TetraCDD	200	550	320, 322
2, 3, 7, 8 - TetraCDD (¹³ C ₁₂)	250	550	332, 334
1, 2, 3, 4 - TetraCDD (¹³ C ₁₂)	500	550	332, 334

25 μL, 50 μL, 100 μL, 以保证在不同体积进样条件下,目标化合物绝对量一致。

1.2 大体积进样条件

进样口的初始温度设为 40 °C,升温速率为 10 °C/s,快速升温至 280 °C。载气为氦气,流量保持在 1 mL/min,转移时间设为 90 s。排空流量为 50 mL/min,吹扫流量 25 mL/min。

采用溶剂排空模式进样时,主要通过两个过程进行样品分析。进行溶剂的排空。在低温状态下,进行大流量载气吹扫以便溶剂挥发并由分流阀排出,而待测物被富集保留在衬管填充物上。待溶剂挥发完全之后,分流阀关闭,进样口温度迅速升高,吸附在填充物上的待测物被迅速解析下来并被载气转移到色谱柱内进行分析。

1.3 色谱和质谱条件

色谱柱: HP - 5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 10 μL, 50 μL, 100 μL 进样针。炉温升温程序: 80 °C (0.5 min) $\xrightarrow{8 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220 °C $\xrightarrow{2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270 °C (5 min)。电子轰击 (EI), 选择离子检测。

2 结果与讨论

2.1 分流/不分流进样

采用分流/不分流进样模式,同时对 1 μL 和 100 μL 的标准溶液进行质谱分析。1 μL 检测结果见图 2(a), 100 μL 检测结果见图 2(b)。

根据 EPA 1613 规定,在分析二噁英进行柱效检测时, 2, 3, 7, 8 - TCDD 与最近的单体 1, 2, 3, 7 - TCDD 间的峰谷比 2, 3, 7, 8 - TCDD 峰高要 < 25%。在所用的条件下,由图 2 可以看出已经达到了基线分离,说明所建立的分离条件符合要求。

2.2 大体积进样

对于大体积进样模式,分别进 1 μL, 5 μL,

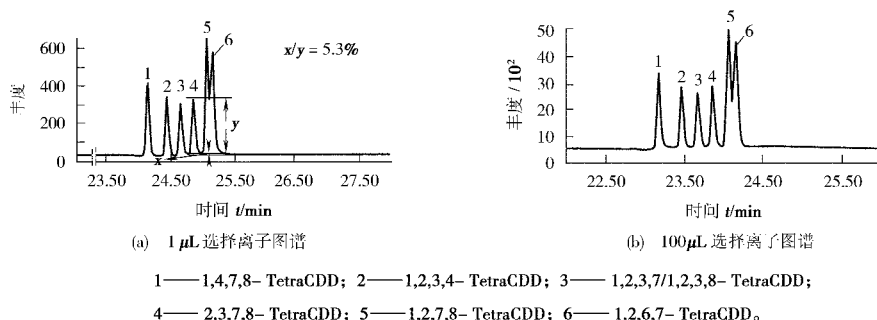


图 2 气相色谱 - 质谱分流/不分流进样柱效检验选择离子对比

10 μL , 25 μL , 50 μL , 100 μL 的样量, 每个质量浓度平行进样 3 次, 计算其标准偏差。6 种进样量的分离效果均好, 见图 3。

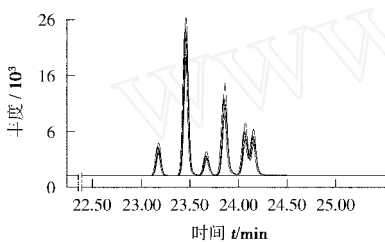


图 3 不同体积进样的色谱分离效果

2.3 峰面积对比

6 个目标化合物的 3 次平行进样的相对标准偏差在 2% ~ 12% 之间, 平均值为 7%, 说明在进行二噁英的测定时, 用大体积进样技术可以保证样品分析具有很好的重复性。图 4 显示了 6 个目标化合物在不同进样体积下的峰响应面积。

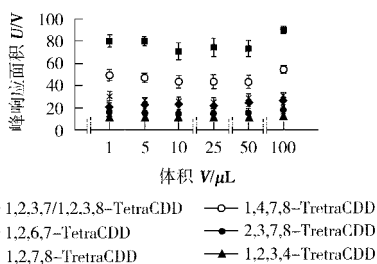


图 4 6 个目标化合物在不同进样量条件下的峰面积响应对比

从图 4 和图 2 对比可以看出, 采用大体积进样模式所得到的峰响应面积比常规的分流/不分流模式的峰响应面积要大。这是因为在使用分流/不分流进样模式时, 只有部分被分析物进入分离检测系统, 另外一部分被分析物被载气吹扫带走, 而利用

大体积进样技术时, 被分析物首先在载体上富集, 然后经过快速升温解吸, 被载气吹入分离检测系统, 所以在被分析物的进样绝对量相同的条件下, 大体积进样的峰响应面积要大于常规分流/不分流进样的, 这样就增加了仪器检测的灵敏度。

同时, 对于在目标化合物进样绝对量保证一致的前提下, 随着进样体积的增加, 峰响应面积并没有明显的变化。这说明, 对于大体积进样技术, 随着进样体积的增加, 并不影响目标化合物进入分离检测系统的效率。同时还可以观察到, 对于 100 μL 的进样量, 峰面积还有一定的增加。

2.4 峰宽对比

3 次平行进样除了 1 μL 进样量的峰宽相对标准偏差较大外 (最大值为 31%), 其他进样量的峰宽相对标准偏差均在 0% ~ 14% 之间, 平均值为 3% 左右。这说明采用大体积进样可以减少由于进样量所带来的仪器分析误差。同时从 1 μL 增加到 100 μL 的进样, 色谱峰并没有明显的峰展宽现象。这说明随着进样量的增加, 并不影响目标化合物色谱峰的峰形和分离效果。进样量从 1 μL 增加到 100 μL 时 6 个目标化合物的峰宽见图 5。

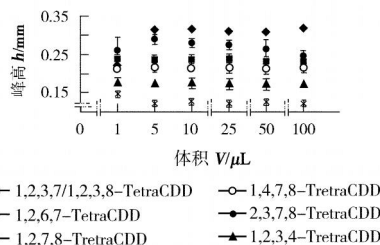


图 5 6 个目标化合物在不同进样量条件下的峰宽对比

从对色谱峰的峰型, 峰面积的分析对比表明, 大体积进样技术并不影响被分析物在仪器上的响应, 也没有明显的峰展宽和拖尾现象发生。在二噁

英等痕量超痕量仪器分析过程中,可以用大体积进样技术代替常规的分流/不分流技术。由于在常规进样过程中,常常需要将分析样品用氮吹的方法浓缩到 10 μL ~ 20 μL ,以便进行自动检测。而使用大体积进样技术,则可以将大量的进样样品最终浓缩到 1 mL。这样,就节约了氮吹浓缩的时间,简化了分析步骤,减少了样品预处理的时间。另外,由于长时间对样品的浓缩氮吹,可能使部分被分析物挥发而造成误差,而大体积进样技术则可以减少由于氮吹而造成的误差。

3 结论

在二噁英测定时,利用大体积进样方法代替分流/不分流进样方式,在不影响分离效果的同时,可以简化样品分析步骤,节约样品预处理的时间,还能大大提高分析灵敏度。

【参考文献】

- [1] LINDSTRAM G, HOOPER K, PETREAS M, et al Workshop on perinatal exposure to dioxin-like compounds [J]. *Environment Health Perspect*, 1995, 103 (Supp12): 135 - 142
- [2] UNER. Final act of the conference of plenipotentiaries on the

Stockholm convention on persistent organic pollutants[R]. UN-EP/POPs/CONF/4, 2001.

- [3] SNG S B, KULSHRESTHAUL G Gas chromatographic analysis of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans[J]. *Chromatography*, 1997, 774: 97 - 109.
- [4] L IEM A K D. Important development in methods and techniques for the determination of dioxins and PCBs in foodstuffs and human tissues [J]. *Trends Anal Chem*, 1999, 24 (18) : 499 - 507.
- [5] NORLOCK F M, JANG J K, ZOU Q M, et al Large-volume injection PTV-GC-MS analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air and sediment samples [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002, 52: 19 - 26.
- [6] 刘玲. 程序升温汽化大体积进样 GC/MS 分析痕量氯霉素 [J]. *分析仪器*, 2005, 36(2): 16 - 19.
- [7] NEL C, PETE S 采用大气压电喷雾 (API-ESD) 质谱和液体样品直接大体积进样技术检测饮用水和地下水中的苯基脲类和三嗪类除草剂 [J]. *环境化学*. 2005, 24 (2), 223 - 226.
- [8] 姜俊,郝苗,佟克兴,等. 大体积进样气相色谱法测定空气中的痕量苯 [J]. *化学分析计量*, 2004, 13 (03), 42 - 43.
- [9] 廖华勇,吴雪梅,曾红惠,等. 大体积进样气质联用法同时检测毒鼠强和氟乙酰胺 [J]. *色谱*, 2003, 21 (04), 414 - 417.
- [10] 刘永波. GC-MS 法测定多种有机磷农药残留 [J]. *环境监测管理*与技术, 2005, 17 (15): 23 - 26.

·征订启事·

欢迎订阅 2009 年《中国无机分析化学文摘》

《中国无机分析化学文摘》经国家科委批准,1984 年创刊,公开发行(刊号 ISSN1003 - 5249/CN11 - 1835/06),本刊以文摘、简介及题录形式报道国内公开发行的有关无机分析化学的期刊 300 余种及各种会议论文集、新标准、新书目等,年收录文献 4000 篇左右。栏目分为:一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气体分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等十二大类。为便于读者检索,每期附有按被检测元素及阴离子编排的索引。

本刊 2009 年出版四期(季刊)及 2009 年年度主题与作者索引一本,激光照排,胶版印刷,大 16 开,每期 120 页左右,定价 14.00 元,全年订费为 70.00 元(含邮费),个人自费订户,优惠价为 60 元。2009 年仍由编辑部发行。

地址:北京市西直门外文兴街 1 号 北京矿冶研究总院《中国无机分析化学文摘》编辑部

邮编:100044 电话:(010) 88399621 传真:(010) 68342279

欢迎订阅《四川环境》杂志

中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)

《四川环境》杂志(国内统一刊号:CN51 - 1154/X,国际标准刊号:ISSN1001 - 3644)是由四川省环境保护局主管,四川省环境保护科学研究院,四川省环境科学学会联合主办的一种综合性、科技性学术类期刊。本刊设有:试验研究、生态环境、环境监测、治理技术、环境科研、环境工程、环境医学、环境经济、综述、环境法规、环境评价、环境规划、环境教育、环境管理、环境对策、环境咨询、环境论坛、人口资源与环境、综合利用、污染与防治、调查报告、考察报告、问题探讨、知识介绍、动态简讯等栏目。本刊还承接彩色或单色广告业务,刊出技术成果及信息服务项目,需者与本刊编辑部联系。

本刊为双月刊,大 16 开国际标准版,128 页,每逢双月 26 日出版。国内订价(含邮费)15 元/期,全年 6 期订价 90 元。邮发代号 62 - 75,全国各地邮局均可订阅。如漏订,欢迎直接与本刊联系,通过邮局汇款订购,随时办理。

单位:四川省环境保护科学研究院 地址:四川省成都市人民南路四段 18 号 邮编:610041 传真:(028) 85511646

电话:(028) 85511646 E-mail: schj@scemc.cn 开户行:工行成都市跳伞塔分理处 账号:4402248009008801873