

三重四极杆质谱技术测定固体废弃物中多氯联苯

卢益 郭志顺 孙静 朱明吉

(重庆市环境监测中心 重庆 401147)

摘要:以二氯甲烷为萃取剂,采用快速溶剂萃取、凝胶渗透色谱净化、三重四极杆质谱技术测定固体废弃物中7种多氯联苯单体,选择十氯联苯为内标物,2,4,5,6-四氯间二甲苯为替代物。质谱采用MRM扫描,优化了目标物质保留时间、母离子和子离子质量数及碰撞能量等参数。方法在0.050 mg/L~2.00 mg/L范围内线性良好,7种多氯联苯单体的检出限为0.194 ng/g~0.355 ng/g(以称取30 g样品、定容至2.0 mL计)。标准样品回收率多在60%~105%之间,空白加标样品测定值的相对标准偏差在8.6%~13.0%之间。

关键词:多氯联苯;快速溶剂萃取;凝胶渗透色谱;三重四极杆质谱;固体废物

中图分类号:O657.63

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2012)04-0048-04

Determination of PCBs in Solid Waste by Triple Quadrupole Mass Spectrometry

LU Yi, GUO Zhi-shun, SUN Jing, ZHU Ming-ji

(Chongqing Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China)

Abstract: 7 components of PCBs in solid waste were determined with triple quadrupole mass spectrometry by using accelerated solvent extraction and gel-permeation chromatograph purification. During the analysis process, methylene dichloride was used as extractant, decachlorobiphenyl as internal standard and 2,4,5,6-Tetrachloro-*m*-xylene as surrogate. MRM was used as a quantitative scan mode. Experimental parameters were optimized for retention times of target compounds, mass numbers of parent ions and daughter ions and collision energy. The calibration curves of the method showed a good linearity from 0.050 mg/L to 2.00 mg/L, detection limits of 7 components of PCBs ranged from 0.194 ng/g to 0.355 ng/g (30 g sample, formulated into a volume 2.0 mL). Standard sample recoveries were between 60% and 105%. Relative standard deviations of spiked blank sample were between 8.6% and 13.0%.

Key words: PCBs; Accelerated solvent extraction; Gel permeation chromatography; Triple quadrupole mass spectrometry; Solid wastes

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls,简称PCBs)系一组化学性质极其稳定的物质,也是国际控制持久性有机污染物协议《斯德哥尔摩公约》中所列举的12种(类)首批受控污染物之一。多氯联苯对人体健康的毒害主要体现为致癌作用^[1]、对神经发育具有较大的损坏影响,以及对内分泌系统具有较大的破坏作用。多氯联苯性质稳定(在土壤中的半衰期长达9 a~12 a),具有较强的耐酸碱性、耐腐蚀性和抗氧化性,并且具有很好的电绝缘性和耐热性。因此,自20世纪30年代以来,多氯联苯类物质被广泛应用于社会生活中,包括电介

质、各种增塑剂、水利系统用的液体和润滑剂等。我国自1965年开始生产多氯联苯,并于20世纪80年代前在各领域大量使用,导致了较大范围的环境残留。

目前用于有机物监测分析的技术有气相色谱、气质联用^[2]、薄层色谱和高效液相色谱等,多氯联苯类化合物的检测多使用前两种方法。利用气相

收稿日期:2011-07-27;修订日期:2012-05-10

作者简介:卢益(1967—),女,重庆人,高级工程师,本科,主要从事有机分析工作。

色谱^[3]、气质联用对环境多氯联苯的监测研究屡见报道,多使用气相色谱或气质联用的全扫描^[4]、选择离子扫描方式,灵敏度低,易受干扰,假阳性多,易造成误判,用于基质复杂的固体废弃物样品分析时存在较大难度和不确定性。使用三重四极杆质谱技术测定固体废弃物中的多氯联苯单体,能有效克服以上弊端,灵敏度和准确度较高。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Quattro micro GC-MS/MS 气质联用仪,美国 Waters 公司; Comply CTC 自动进样器,美国 OI 公司; ASE 300 型加速溶剂萃取仪,美国戴安公司; GPCUTRA 型凝胶渗透色谱(GPC),德国 LC Tech 公司。

10.0 mg/L PCB 标准,内标物 100 mg/L 十氯联苯(Decachlorobiphenyl)溶液,配制成 10.0 mg/L 使用液,替代物 100 mg/L 2,4,5,6-四氯间二甲苯(2,4,5,6-Tetrachloro-*m*-xylene)溶液,配制成 10.0 mg/L 使用液,均购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;二氯甲烷(农残级);无水硫酸钠(优级纯),置浅盘上于 400 °C 加热 4 h,冷却备用;硅藻土。

1.2 样品前处理与分析

称取 30 g 风干样品,研磨粉碎至 60 目~100 目,加入适量的硅藻土,装入萃取池(萃取池底部最好先铺设一层无水硫酸钠)。向池中添加 40 μL 10.0 mg/L 替代物 2,4,5,6-四氯间二甲苯溶液,用 50 mL 二氯甲烷萃取,萃取液经无水硫酸钠脱水后,经 GPC 净化浓缩定容至 2.0 mL(定容体积可酌情变化),添加 20 μL 10.0 mg/L 内标十氯联苯溶液后进样分析。

1.3 分析条件

萃取仪工作条件:温度 100 °C;压力 10.3 MPa~13.8 MPa;静态萃取时间 5 min(5 min 预加热平衡);静态萃取次数 2 次;淋洗体积为 60% 池体积;氮气吹扫 60 s,1.03 MPa。

GPC 工作条件:流量 5 mL/min;柱预清洗时间 60 s;960 s 后开始收集,收集时间 1 150 s;拖尾时间 120 s;循环次数 3 次。

三重四极杆质谱工作条件:气相色谱升温程序为 110 °C 保持 2 min,以 6 °C/min 升至 230 °C,保持 1 min,再以 3 °C/min 升至 250 °C,保持 10 min;进样口温度为 250 °C,不分流进样;载气流量恒流 1.0 mL/min;进样体积 1.0 μL。质谱采用 MRM 扫描功能,参数设置见表 1,溶剂延迟时间 6 min。

表 1 质谱参数设置

Table 1 The setting parameters for MS

化合物	CAS 号	保留时间 <i>t</i> /min	MRM1(<i>m/z</i>)	CE/eV	MRM2(<i>m/z</i>)	CE/eV
2,4,5,6-四氯间二甲苯	877-09-8	12.99	207/136.2	25	209/137.2	20
PCB28	7012-37-5	17.71	256/186	15	258/186	15
PCB52	35693-99-3	18.80	289.9/220	23	291.9/220	23
PCB101	37680-73-2	21.56	325.9/255.9	25	327.9/255.9	25
PCB118	31508-00-6	23.73	254/184.2	30	326/256.2	30
PCB153	35065-27-1	24.54	359.8/289.9	25	361.8/289.9	25
PCB138	35065-28-2	25.58	359.8/289.9	25	361.8/289.9	25
PCB180	35065-29-3	28.41	393.8/323.9	22	395.8/323.9	22
十氯联苯	2051-24-3	37.72	497.68/427.7	25	499.68/429.7	25

2 结果与讨论

2.1 MRM 参数优化

采用 MRM 测定目标化合物,主要设置参数为目标物质的保留时间、母离子和子离子质量数及碰撞能量(CE)。使用标准物质进行质谱全扫描测定,确定目标化合物的保留时间和母离子质量数后,在不同碰撞能量下进行子离子扫描(Daughter

Scan),确定合适的子离子和最佳碰撞能量。MRM 参数在不同仪器上可能会出现一定的差异,不能单纯参考文献资料而设置,需要实际摸索。此外,碰撞能量对于 MRM 十分重要,根据经验,环境方面目标化合物的碰撞能量可在 5 V~55 V 之间选择确定。

2.2 标准谱图与方法线性

使用标准物质添加内标、替代物后进样,MRM谱图[见图1(a)]出峰良好,与同样质量浓度标准物质的选择离子扫描(SIR)谱图[见图1(b)]相比,在分离度和信噪比方面存在明显优势,这种优势在检测实际样品尤其是基质复杂的固体废弃物样品时尤为突出。根据样品质量浓度范围,选择0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 5个质量浓度点绘制标准曲线,相关系数 R^2 均>0.995。

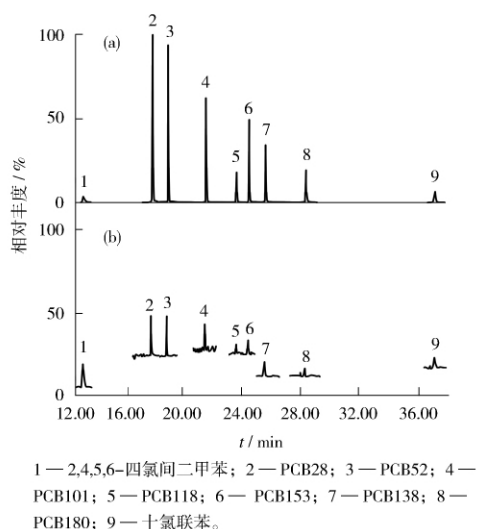


图1 MRM总离子流与SIR总离子流(0.200 mg/L)
Fig. 1 TIC of MRM and the sir TIC (0.200 mg/L)

2.3 精密度试验

使用空白加标样品做精密度试验,加标绝对质量40 ng,定容体积2.0 mL。经计算,8种化合物(含替代物)测定值的RSD在8.6%~13.0%之间。加标样品总离子流见图2。

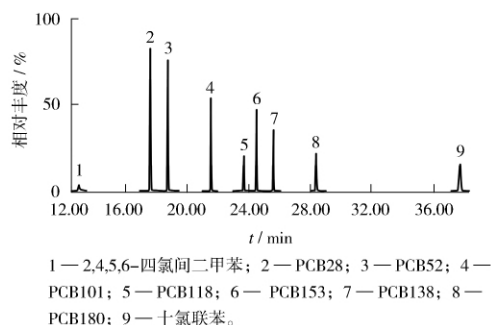


图2 加标样品总离子流
Fig. 2 TIC of spiked samples

2.4 方法检出限

使用该方法平行测定7个低浓度空白加标样品,计算测定均值和标准偏差,验证均值与3.143倍标准偏差的比值是否在3~5之间,最终确定在该区间的3.143倍标准偏差为仪器检出限。以称取30 g固体废弃物样品、定容至2.0 mL计算,得到最终方法检出限,见表2。

表2 方法检出限

Table 2 Detection limit of method

化合物	测定均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	标准偏差 $s/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$3.143s$ $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	均值/ $3.143s$	方法检出限 $w/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$
2,4,5,6-四氯间二甲苯	16.15	1.538 0	4.833 9	3.3	0.322
PCB28	11.88	1.125 9	3.538 7	3.4	0.236
PCB52	15.67	1.288 0	4.048 2	3.9	0.270
PCB101	14.56	1.501 2	4.718 3	3.1	0.315
PCB118	10.72	0.926 7	2.912 6	3.7	0.194
PCB153	14.50	1.345 0	4.227 3	3.4	0.282
PCB138	13.04	1.693 8	5.323 6	2.4	0.355
PCB180	11.91	1.092 0	3.432 2	3.5	0.229

由表2可见,PCB单体的检出限均在ng/g水平,与气相色谱法的检出限相当^[5],也能满足实际样品的分析要求。适当减少定容体积,还可以进一步降低方法检出限。

2.5 回收率试验

将从LGC公司购买的标准样品经ASE提取、

GPC净化后,采用该方法测定,多氯联苯单体的回收率多在60%~105%之间(见表3)。将相同的标准样品经ASE提取、硫酸净化后做对比试验,回收率基本在80%~120%之间,说明GPC净化对目标物存在一定的损耗,但工作效率较硫酸净化高。

表3 回收率试验结果
Table 3 Test Results of recovery

化合物	标准值 <i>m/ng</i>	定容体积 <i>V/mL</i>	测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$						测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD <i>%</i>	回收率范围 <i>%</i>
			1	2	3	4	5	6			
2,4,5,6-四氯间二甲苯	40.0	2.0	19.9	20.0	20.1	18.6	20.6	19.2	19.7	0.7	93.0~103
PCB101	186	2.0	82.2	74.2	61.8	62.6	73.1	62.0	69.3	8.5	66.5~88.4
PCB118	232	2.0	86.8	84.3	86.7	95.5	83.2	87.2	87.3	4.3	71.7~82.3
PCB153	38.0	2.0	14.0	16.3	13.5	13.1	14.5	13.8	14.2	1.1	68.9~85.8
PCB138	32.0	2.0	11.2	16.1	12.7	12.3	14.2	12.5	13.2	1.7	70.0~101
PCB180	19.2	2.0	6.10	6.80	5.60	5.90	6.50	5.80	6.12	0.4	58.3~70.8

2.6 实际样品测定

采集重庆部分生活垃圾焚烧场固体废弃物样品,使用该方法测定。结果表明,固体废弃物样品中存在微量的 PCB28 和 PCB52,且检出率较高,PCB118 和 PCB138 也偶有检出。实际样品分析结果证明,该方法能有效克服干扰,基线平稳,出峰峰形完好,定性与定量准确。固体废弃物样品总离子流见图 3。

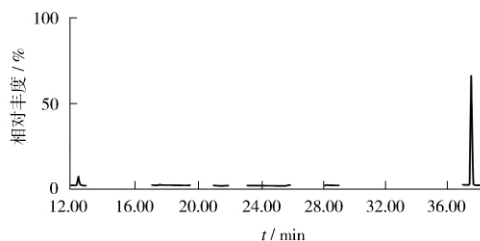


图3 固体废弃物样品总离子流
Fig. 3 TIC of solid waste samples

3 结语

使用 ASE 提取、GPC 净化、三重四极杆质谱 MRM 扫描分析固体废弃物中的多氯联苯单体。样品

前处理简便,人为误差较小,虽然 GPC 净化过程会带来一定的损耗,但损耗较少,且净化后的样品谱图干扰较小。使用三重四极杆质谱对多氯联苯定性,能够有效地排除干扰和假阳性等问题,提高目标物的测定灵敏度和准确度。

[参考文献]

- [1] MCGREGOR D B, PARATENSKY C, WILBOURN J, et al. An IARC evaluation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans as risk factors in human carcinogenesis [J]. Environ. Health Perspect, 1998, 106 (suppl. 2): 755-760.
- [2] 孙静. 地表水中半挥发性有机物的 GC/MS 法研究 [J]. 三峡环境与生态, 2011, 33(3): 24-29.
- [3] 胡恩宇, 杨丽莉, 王美飞, 等. 气相色谱法同时测定水中 28 种多氯联苯单体 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(1): 44-48.
- [4] 顾海东, 秦宏兵, 尹燕敏, 等. SBSE-GC/MS 法测定饮用水源水中 7 种多氯联苯单体 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 44-47.
- [5] 陈哲, 张继义. ECD-毛细管柱气相色谱法测定花生油中微量多氯联苯 (PCB) [J]. 光谱实验室, 2008, 25(2): 233-235.

· 简讯 ·

江苏制定空气质量新标准实施方案

江苏省环保厅日前制定了《江苏省空气质量新标准实施方案》(以下简称《方案》)。《方案》明确要求 2013 年实现县级以上省控空气自动站均具备 PM_{2.5}、O₃、CO 等指标的监测能力,形成覆盖市县、满足实施新标准评价要求的空气质量监测网络。

《方案》对空气质量监测站点的建设范围和监测项目也作了细化要求。《方案》指出,要在 2012 年完成 13 个省辖城市 72 个国控站点相关仪器的增配和更新改造,新建 26 个城市质控点,改造 10 个省级农村点;2013 年完成 53 个省控县级城市站相关仪器的增配,新建 11 个省辖市灰霾监测站和 5 个省界站。这些站点的监测项目包括: SO₂、NO₂、PM₁₀、PM_{2.5}、O₃、CO 等监测指标,其中,国控站点还需按环境保护部要求配备城市摄影系统、数据传输和质控系统。

同时,《方案》还要求,各省辖市环境监测中心(站)要加强对自动监测系统的质量保证和质量控制,对于 PM_{2.5} 自动监测系统,每月至少一次用手工重量法对自动监测设备进行对比验证,以获得 PM_{2.5} 自动监测设备在当地不同季节条件下的比对、校验结果。江苏省环境监测中心将同步建设省级大气监测质控中心,并建设大气监测质控信息系统,全面加强江苏省环境空气质量监测的省级质控和有效监管。

摘自 www.jshb.gov.cn 2012-07-11