

SPE - GC - MS/MS 法测定水源水中多种有机氯 EDCs

张竹青,汪玉花

(吉林省环境监测中心站,吉林 长春 130011)

摘要:采用 C_{18} 柱固相萃取(SPE) - 三重四级杆气相色谱 - 质谱法同时测定水中 18 种含有有机氯的环境内分泌干扰物,方法在 $0.500 \mu\text{g/L} \sim 100 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,方法检出限为 $0.04 \text{ ng/L} \sim 0.8 \text{ ng/L}$,空白水样的加标回收率为 $61.3\% \sim 108\%$,6 次测定结果的 RSD 为 $3.8\% \sim 18.0\%$ 。将该方法用于饮用水源水监测,18 种目标化合物的测定值为未检出 $\sim 1.5 \text{ ng/L}$,平均加标回收率为 $71.9\% \sim 109\%$,平行测定结果的 RSD $< 15\%$ 。

关键词: 环境内分泌干扰物;多氯联苯;有机氯农药;固相萃取;气相色谱 - 串联质谱法;水源水

中图分类号: O657.63 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006 - 2009(2020)02 - 0049 - 03

Determination of Organochlorine Environmental Endocrine Disruptors in Source Water by GC-MS/MS with Solid Phase Extraction

ZHANG Zhu-qing, WANG Yu-hua

(Jilin Province Environmental Monitoring Centre, Changchun, Jilin 130011, China)

Abstract: A method for determining 18 kinds of environmental disrupting chemicals(EDCs) in drinking water source by solid phase extraction (SPE)-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) was established. The method had a good linearity in the range of $0.500 \mu\text{g/L}$ to $100 \mu\text{g/L}$, the detection limits ranged from 0.04 ng/L to 0.8 ng/L , the recoveries of spiked samples on blank were from 61.3% to 108% , and the RSDs of the results by 6 times repeated measurement were from $3.8\% \sim 18.0\%$. When applying this method in monitoring the source of drinking water, the measurements of these 18 target compounds were from not detected to 1.5 ng/L , the average recoveries were from 71.9% to 109% , the relative standard deviations (RSDs) were less than 15% .

Key words: EDCs; PCBs; OCPs; SPE; GC-MS/MS; Drinking water source

环境内分泌干扰物(EDCs)是一类典型外源性污染物,进入生物体可与体内荷尔蒙受体结合,干扰机体内分泌系统正常代谢,产生内分泌干扰效应^[1-2]。多氯联苯类(PCBs)和有机氯农药类(OCPs)已被证实是 EDCs^[3-4],其广泛存在于各类环境介质中,尤其是水环境中^[5-9]。与其他化学污染物不同,痕量的 EDCs 即可产生巨大的破坏作用,尤其是其毒性作用潜伏期长,当危害表现时已对物种和生态环境产生灾难性的影响。

水中 EDCs 测定常用气相色谱仪或气相色谱单四级杆质谱联用仪^[10-17],然而,其在水源水中的质量浓度低至 ng/L 或 pg/L 级别,上述方法达不到痕量或超痕量分析要求,且抗干扰能力弱,检测风险高。今采用三重四级杆气相色谱 - 串联质谱法

同时测定,可准确监测饮用水源水中 EDCs,对水源水保护及人类自身健康具有一定的现实意义。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Thermo GC 1310/TSQ 8000 型气相色谱/质谱联用仪,美国 Thermo Science 公司;Zymark Auto Trace SPE 型固相萃取仪,美国 Zymark 公司。

8 种 100 mg/L 的 PCBs 混合标准溶液包括

收稿日期:2019 - 05 - 14;修订日期:2020 - 03 - 05

基金项目:吉林省生态环境厅基础科研基金资助项目(吉环科字第 2017 - 06 号)

作者简介:张竹青(1969—),女,吉林长春人,高级工程师,本科,主要从事环境监测工作。

PCB28、PCB52、PCB77、PCB101、PCB118、PCB126、PCB138、PCB180, 4.0 g/L 内标物氘代菲 - d₁₀ 和氘代蒽 - d₁₂, 500 mg/L 替代物对三联苯 - d₁₄, 2.0 g/L 六氯苯标准溶液和 1 g/L 三氯杀螨醇标准溶液, 美国 AccuStandard 公司; 8 种 OCPs 包括 50 mg/L 的六六六、滴滴涕等混合标准溶液, 农业部环境保护科研监测所; 正己烷、甲醇、丙酮(色谱纯), 美国 Fisher 公司; 试验用水为 Millipore 纯水仪制备的超纯水。

1.2 样品采集与前处理

用预先洗净烘干的棕色玻璃容器采集水样, 采样前不能用水样预洗试样容器, 以防止样品的沾污与吸附, 采样时将样品瓶浸入水面下再采集, 样品瓶完全注满, 不留气泡。样品采集后避光于 4 °C 下冷藏, 7 d 内分析完毕。量取 2 L 水样, 加入 10 mL 甲醇, 加入替代物标准溶液, 混匀。用 C₁₈ 固相萃取柱对水样中的 PCBs 和 OCPs 富集和净化。依次用 10 mL 正己烷、10 mL 甲醇、10 mL 水活化 C₁₈ 柱, 以 5 mL/min 流量上样, 氮吹 40 min 吹干 C₁₈ 柱, 再用

10 mL 正己烷 - 丙酮混合溶液(体积比为 9:1)分 3 次洗脱 C₁₈ 柱, 收集洗脱液。用氮吹仪将洗脱液浓缩至 0.5 mL 以下, 加入内标, 以正己烷定容至 0.5 mL, 移至样品瓶待分析。

1.3 仪器条件

气相色谱: 色谱柱 TG - 5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 柱温 120 °C 保持 2 min, 以 20 °C/min 升至 210 °C, 以 5 °C/min 升至 240 °C, 保持 7 min, 以 15 °C/min 升至 270 °C, 保持 10 min; 进样口温度 270 °C; 不分流进样(不分流时间为 1 min); 载气流量为 1.0 mL/min。

质谱: EI 离子源温度 280 °C; 传输线温度 280 °C; 碰撞气 0.133 Pa; 采用定时 - 选择反应监测扫描方式, 数据采集与处理采用 Thermo Trace Finder 软件完成。该软件可为每个化合物提供至少两对离子的检测结果(包括定量离子和定性离子), 为化合物的定性定量提供更准确的结果, 避免假阳性的出现。优化后的质谱条件见表 1。

表 1 GC - MS/MS 参数

Table 1 GC - MS/MS parameters of analyte

化合物	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	碰撞能量 <i>E/eV</i>
α - 六六六(α - HCH)	180.9, 183.2, 188.9	145 ^① , 147, 183	14, 14, 8
六氯苯(HCB)	283.8, 283.8, 285.8	213.8 ^① , 248.9, 250.8	30, 20, 20
β - 六六六(β - HCH)	181, 181, 182.9	145 ^① , 146, 147	14, 18, 14
γ - 六六六(γ - HCH)	181, 181, 183	145 ^① , 146, 146.9	16, 16, 14
菲 - d ₁₀ (IS)	188.2, 188.2, 188.2	158.1 ^① , 160.1, 184.1	38, 22, 32
δ - 六六六(δ - HCH)	181, 181, 182.9	144.9 ^① , 146, 147	16, 16, 14
2,4,4' - 三氯联苯(PCB28)	186, 256, 257.9	151.1 ^① , 186.1, 186	22, 24, 24
2,2',5,5' - 四氯联苯(PCB52)	220, 291.9, 291.9	150.1 ^① , 220, 257	34, 28, 12
三氯杀螨醇	111, 139, 139	75.0 ^① , 75.0, 111.0	12, 30, 14
2,2',4,5,5' - 五氯联苯(PCB101)	253.9, 325.8, 325.8	184 ^① , 253.9, 256	32, 28, 26
<i>p,p'</i> - 滴滴伊(<i>p,p'</i> - DDE)	176.1, 246, 248	150 ^① , 176.1, 176.1	22, 28, 32
对三联苯 - d ₁₄ (SS)	244.2, 244.2, 244.2	226.2 ^① , 240.2, 242.2	22, 28, 16
3,3',4,4' - 四氯联苯(PCB77)	289.9, 291.9, 291.9	220 ^① , 220, 222	28, 28, 26
2,3',4,4',5 - 五氯联苯(PCB118)	253.9, 325.9, 325.9	184 ^① , 253.9, 256	32, 26, 28
滴滴滴(DDD)	165.1, 235, 237	164.1 ^① , 165.1, 165.1	20, 20, 22
<i>o,p'</i> - 滴滴涕(<i>o,p'</i> - DDT)	235, 235, 237	165.1 ^① , 199.1, 165.1	26, 16, 22
<i>p,p'</i> - 滴滴涕(<i>p,p'</i> - DDT)	235, 235, 237	165 ^① , 199.1, 165.1	20, 16, 22
2,2',3,4,4',5' - 六氯联苯(PCB138)	287.9, 289.9, 359.8	218 ^① , 218, 289.9	32, 32, 26
3,3',4,4',5 - 五氯联苯(PCB126)	253.9, 325.9, 327.8	184 ^① , 255.9, 255.9	32, 28, 28
蒽 - d ₁₂ (IS)	236.1, 240.2, 240.2	232.1 ^① , 236.1, 238.2	38, 32, 20
2,2',3,3',4,4',5,5' - 七氯联苯(PCB180)	323.8, 323.8, 395.9	251.9 ^① , 253.9, 325.9	36, 32, 28

①为定量离子。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

以正己烷为溶剂, 将 18 种含有机氯的 EDCs 和替代物配制成 0.400 mg/L 和 0.800 mg/L 混合

标准使用液(三氯杀螨醇为 0.800 mg/L), 再配成 0.500 μg/L、1.00 μg/L、2.50 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 的混合标准系列, 分别加入内标(25.0 μg/L), 在 1.3

条件下分别测定,保留时间在 15.89 min 前的以菲 - d₁₀ 内标定量,在 15.89 min 后的以蒎 - d₁₂ 内标定量。以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线,结果见表 2。图 1 为 18 种 EDCs 标准溶液 (20.0 μg/L) 的 SRM 模式下色谱峰。

2.2 方法效能验证

分别取试验用纯水 2 L 做 7 次全程加标测定,通过向水中添加一定量的标准溶液使水中 18 种化合物为 2.00 μg/L (其中三氯杀螨醇为 4.00 μg/L),在 1.3 条件下测定,计算 7 次测定结果的标准偏差 S,方法检出限按照公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算,

结果见表 2。

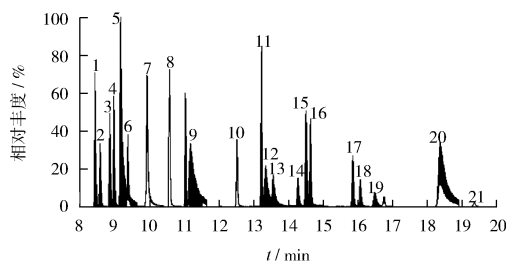
对空白水样做 3 个质量浓度水平的加标回收试验 (三氯杀螨醇和替代物的加标量为 10.0 μg/L、40.0 μg/L、100.0 μg/L),在 1.3 条件下测定,结果见表 2。

由表 2 可知,18 种 EDCs 的检出限为 0.04 ng/L ~ 0.8 ng/L。18 种含有机氯的 EDCs 3 个质量浓度水平的加标回收率分别为 61.3% ~ 108%、63.0% ~ 97.9%、66.1% ~ 99.6%,6 次测定结果的 RSD 分别为 7.7% ~ 18.0%、4.2% ~ 17.4%、3.8% ~ 8.5%,替代物平均加标回收率为 97.6% ~ 113%,RSD 为

表 2 方法效能验证结果

Table 2 Method performance validation results

化合物	线性范围 ρ/ (μg · L ⁻¹)	相关系数 r ²	方法检出限 ρ/ (ng · L ⁻¹)	加标 5.00 μg/L		加标 20.0 μg/L		加标 50.0 μg/L	
				回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
α-HCH	0.5 ~ 100	0.999 6	0.04	61.3	7.7	63.2	5.7	67.1	4.9
HCB	0.5 ~ 100	0.999 7	0.4	62.0	13.9	66.1	8.4	66.1	6.4
β-HCH	0.5 ~ 100	0.999 9	0.04	64.4	9.8	66.7	7.3	67.0	4.4
γ-HCH	0.5 ~ 100	0.999 6	0.06	62.9	8.9	65.1	6.8	67.5	4.5
δ-HCH	0.5 ~ 100	0.999 5	0.06	67.6	8.8	68.5	4.2	72.4	4.1
PCB28	0.5 ~ 100	0.999 9	0.3	61.5	7.8	67.6	7.4	67.3	6.2
PCB52	0.5 ~ 100	0.999 8	0.2	65.1	8.6	69.2	7.9	73.3	5.1
三氯杀螨醇	1.0 ~ 200	0.999 2	0.8	108	15.5	97.9	9.0	95.3	6.7
PCB101	0.5 ~ 100	0.999 9	0.4	73.9	12.5	72.4	12.8	66.3	6.0
p,p'-DDE	0.5 ~ 100	0.999 6	0.6	67.2	18.0	73.0	17.4	74.2	7.3
PCB77	0.5 ~ 100	0.997 6	0.4	74.0	12.2	82.8	8.8	99.6	6.7
PCB118	0.5 ~ 100	0.999 8	0.6	61.6	13.3	63.4	14.1	84.7	7.0
DDD	0.5 ~ 100	0.999 4	0.4	85.2	11.1	90.1	7.2	96.3	6.3
o,p'-DDT	0.5 ~ 100	0.998 6	0.4	70.8	11.0	72.9	10.2	93.5	5.6
p,p'-DDT	0.5 ~ 100	0.998 6	0.6	64.2	18.0	63.0	17.4	67.2	7.3
PCB138	0.5 ~ 100	0.999 8	0.5	62.2	12.3	64.2	11.7	69.7	7.6
PCB126	0.5 ~ 100	0.999 4	0.6	61.6	13.2	70.0	11.7	89.5	8.5
对三联苯-d ₁₄	1.0 ~ 200	0.999 0		113	9.4	112	7.9	97.6	3.8
PCB180	0.5 ~ 100	0.999 7	0.4	61.4	12.3	65.4	10.8	75.9	8.2



1-α-HCH; 2-HCB; 3-β-HCH; 4-γ-HCH; 5-菲-d₁₀;
6-δ-HCH; 7-PCB28; 8-PCB52; 9-三氯杀螨醇; 10-
PCB101; 11-p,p'-DDE; 12-对三联苯-d₁₄; 13-PCB77;
14-PCB118; 15-DDD; 16-o,p'-DDT; 17-p,p'-DDT;
18-PCB138; 19-PCB126; 20-蒎-d₁₂; 21-PCB180。

图 1 SRM 模式下 18 种化合物标样的色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of 18 kinds of standard samples in SRM mode

3.8% ~ 9.4%。说明该方法的精密度与准确度良好。

2.3 实际样品测定

用上述方法测定某水源 A 水质样品,18 种含有机氯的 EDCs 测定值为未检出 ~ 1.5 ng/L,基质加标回收率为 71.9% ~ 109%,平行测定的 RSD < 15%。

3 结语

固相萃取 - 三重四级杆气相色谱 - 串联质谱法可同时测定水源水中的 18 种含有机氯的 EDCs,方法操作简单易行,检出限、精密度、准确度等特性指标理想,满足水源水中痕量 EDCs 检测要求。

(下转第 64 页)