

加速溶剂萃取-流体控制系统净化-高分辨气相色谱/ 高分辨质谱定量测定底泥中的二噁英

李 翔, 张 焱, 孙毅之, 仲维科, 邱月明, 陈彦长, 王大宁

(中国检验检疫科学研究院, 北京 100025)

摘要 :采用高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)定量测定了底泥中的 17 种 2,3,7,8 位多氯代二噁英和呋喃(PCDD/Fs),并测定了四至八氯取代的二噁英和呋喃总量。样品经加速溶剂萃取,然后通过流体控制系统(FMS)自动过硅胶柱、氧化铝柱和碳柱净化,最后浓缩。以 HRGC/HRMS 电压选择离子检测模式对样品中的 PCDD/Fs 进行了定性分析,采用同位素稀释技术定量,该方法可精确定量到 pg/g 水平。结果表明该方法分析的 17 种二噁英和呋喃异构体的检出限可达 0.1 pg/g。同位素标准的回收率为 49.8%~85.3%,样品中各异构体的回收率为 93.2%~115.6%。该方法不但满足国际标准的要求,还大大提高了分析速度,使分析周期从原来的 2 周缩短到 2 d 以内。

关键词 :加速溶剂萃取,流体控制系统,高分辨气相色谱,高分辨质谱,二噁英,底泥

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2006)04-0347-04 栏目类别 :研究论文

Determination of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans in Sediment by Accelerated Solvent Extraction, Fluid Management Systems and High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry

LI Xiang, ZHANG Yao, SUN Yizhi, ZHONG Weike, QIU Yueming,

CHEN Yanzhang, WANG Daning

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025, China)

Abstract : A rapid, sensitive and accurate method has been developed for the determination of seventeen 2,3,7,8-substituted congeners of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in sediment using isotope dilution high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). Dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans were extracted from samples by accelerated solvent extraction (ASE) and then purified by fluid management systems (FMS) with silica column, alumina column and carbon column. Confirmation and quantitative analysis at pg/g level of PCDD/Fs were performed by HRGC/HRMS using voltage selective ion record (VSIR) mode. Recoveries of fifteen isotopically labeled compound solutions (LCS) and the precision and recovery standards (PAR) were found to be in the range of 49.8%–85.3% and 93.2%–113.8%, respectively. The detection limits of the method for both 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-furan (TCDF) and 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxin (TCDD) were determined to be 0.1 pg/g. This method not only meets the requirements of international standards, but also shortens analysis time from 2 weeks to 2 days.

Key words : accelerated solvent extraction (ASE); fluid management systems (FMS); high resolution gas chromatography (HRGC); high resolution mass spectrometry (HRMS); dioxin; sediment

二噁英指包括 75 种多氯代二苯并-对-二噁英 (polychlorodibenzo-*p*-dioxin, PCDD) 和 135 种多

氯代二苯并呋喃 (polychloro-dibenzofuran, PCDF) 的一组多氯代的平面芳烃化合物。二噁英是目

前已知的毒性最大的化合物,其中 2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英(2,3,7,8-TCDD)的半致死量(LD₅₀)仅为 1 μg/kg。二噁英还有极强的致癌和内分泌干扰作用,人体长期接触低剂量的二噁英会导致癌症、雌性化和胎儿畸形等,其污染造成的社会影响和经济影响无法估量。因此,二噁英类化合物的测定方法一直是环境科学的研究热点。

高分辨气相色谱-高分辨质谱法(HRGC/HRMS)是目前国际上唯一认可的二噁英标准检测方法,如美国 EPA 1613B 方法^[1]和日本 JIS K0311 方法^[2],其中 EPA 1613B 被称为测定二噁英的“金标准”,已成为各国公认的仲裁方法。但这些方法的缺点是前处理非常繁杂,分析周期一般是 2 周。之所以分析时间长主要是因为样品前处理麻烦,需要索氏萃取 18~24 h;为了除去大量干扰物质,还需要进行酸或碱处理及硅胶柱、氧化铝柱、佛罗里柱和活性炭柱的多次净化,前后加起来需要十几步。因此,如何提高分析速度,又能满足 HRGC/HRMS 标准方法的要求,是目前二噁英分析研究的重点。为了提高分析速度,超临界流体萃取(SFE)、加速溶剂萃取(ASE)和微波萃取方法开始用于提取样品中的二噁英^[3-4]。在样品净化方面,一些仪器公司开发的流体控制系统(FMS)可以将净化用的硅胶、氧化铝和活性炭等吸附剂全封闭化,既避免了有机溶剂对人的伤害,又实现了净化过程的全自动化,大大缩短了样品的净化时间。本研究将加速溶剂萃取技术和流体控制系统相结合用于含二噁英样品的前处理,达到了快速分析测定二噁英的目的。用 ASE 提取样品,提取液通过 FMS 过硅胶柱、氧化铝柱和碳柱净化,以¹³C标记的同位素作为内标,采用 HRGC/HRMS 测定了底泥中的 17 种四至八氯 2,3,7,8 位取代的二噁英和呋喃(PCDD/Fs)。该方法不但满足国际标准的要求,还大大提高了分析速度,使分析周期从原来的 2 周缩短到 2 d 以内。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Waters AUTOSPEC 高分辨质谱仪,分辨率在分析检测中可稳定地维持在 10 000 以上,配有 Agilent 6890 气相色谱仪和 CTC PAL 自动进样器,以及 DB-5MS 毛细管气相色谱柱(60 m × 0.25 mm i. d. × 0.25 μm)。Dionex-300 加速溶剂萃取仪,FMS Power-Pro 流体控制系统,康林 OA-SYS 吹氮浓缩仪。

¹³C 标记的 2,3,7,8 位取代 PCDDs 和 PCDFs 的标准溶液(labeled compound solution,LCS)含

有 15 种化合物,除¹³C₁₂-octachlorodibenzo-*p*-dioxin(¹³C₁₂-OCDD)的质量浓度为 200 μg/L 外,其余 PCDD/Fs 的质量浓度均为 100 μg/L。净化标准溶液(clean up standard solution)、进样内标溶液(injection standard solution,ISS)、窗口定义标准溶液(window defining solution)、校正标准溶液(calibration standard solution(CS)),包括 CS1,CS2,CS3,CS4,CS5 以及用于测定精密度和回收率的标准品(precision and recovery standard,PAR)均购自加拿大惠灵顿同位素实验室有限公司,纯度 ≥ 98%。其中 CS3 亦是日常校正标准溶液。样品为加拿大环保局提供的 DX-3 参比物质(reference material),是采自 Great Lake 的实际底泥样品。

二氯甲烷、正己烷、甲苯、壬烷等有机溶剂均为 TEDIA 公司产品(农残级)。HCDS ABN 硅胶柱、CCDA BBS 氧化铝柱和 CUX CCG 碳柱购自美国 Fluid Management Systems 公司。

1.2 实验条件

气相色谱条件 进样口温度 280 °C;进样量及进样方式:1 μL,不分流;传输线温度 290 °C;载气流量:1.0 mL/min(恒流);柱温:初始温度 150 °C,保持 3 min,以 20 °C/min 的速率升温至 230 °C,保持 18 min,再以 5 °C/min 的速率升温至 235 °C,保持 10 min,然后以 4 °C/min 的速率升温至 330 °C,保持 3 min。

质谱条件 电离方式:电子轰击离子源(EI),电子能量 35 eV;源温 250 °C;吸极(trap)电流 600 mA;光电倍增器电压 350 V;采集方式为电压选择离子检测模式(VSIR);分辨率:Perfluorokerosene(PFK),*m/z* 为 292.9824,调仪器分辨率 ≥ 10 000(10% 峰谷定义)。质谱采集碎片的窗口定义、质荷比及其组成和类别参阅 EPA 1613B。

ASE 条件 萃取溶剂:甲苯;静态萃取时间:10 min;压力:10.3 MPa(1 500 psi);温度:190 °C;溶剂量 60 mL;加热时间 9 min;循环 3 次。

FMS 条件 FMS 为全封闭系统,完成一次净化过程共需要 25 步,全自动完成。重要步骤如下(省去冲洗管路的步骤):(1)正己烷润洗硅胶柱(10 mL/min,共 20 mL);(2)正己烷润洗氧化铝柱(10 mL/min,共 20 mL);(3)正己烷润洗碳柱(10 mL/min,共 20 mL);(4)甲苯润洗碳柱(10 mL/min,共 40 mL);(5)乙酸乙酯和苯混合液(体积比为 1:1)润洗碳柱(10 mL/min,共 10 mL);(6)正己烷和二氯甲烷混合液(体积比为 1:1)润洗碳柱(10 mL/min,共 20 mL);(7)正己烷润洗碳柱(10 mL/min,共 30 mL);(8)将通过 ASE 提取的提取液

依次过硅胶柱和氧化铝柱(5 mL/min,共20 mL);(9)正己烷淋洗硅胶和氧化铝柱(10 mL/min,共90 mL),使二噁英转移至氧化铝柱上;(10)正己烷和二氯甲烷混合液(体积比为98:2)洗涤氧化铝柱(10 mL/min,共20 mL);(11)正己烷和二氯甲烷混合液(体积比为50:50)淋洗氧化铝柱,使二噁英转移至碳柱上(10 mL/min,共50 mL);(12)乙酸乙酯和苯混合液(体积比为1:1)洗涤碳柱(10 mL/min,共4 mL);(13)正己烷洗涤碳柱(10 mL/min,共10 mL);(14)甲苯反向淋洗碳柱(10 mL/min,共75 mL),将二噁英收集于浓缩瓶中。

1.3 实验步骤

准确称取已充分磨碎的底泥样品10 g,转移至研钵中,加入5 g硅藻土充分混匀,转移至ASE的萃取池中,加入10 μ L LCS静置2 h后用ASE提取。将ASE接收瓶中的提取液通过装有无水Na₂SO₄的漏斗,然后转移至浓缩瓶中,旋转蒸发浓缩至近干后,加入10 mL正己烷转移至FMS的进样管中,加净化标准溶液10 μ L后,在FMS中依次过硅胶柱、氧化铝柱和碳柱。收集FMS的洗脱液于

250 mL浓缩瓶中,旋转蒸发浓缩至约0.5 mL,转移至样品瓶中,并用正己烷洗涤浓缩瓶,在细小的氮气流下将样品浓缩至干,加入10 μ L壬烷和10 μ L ISS混匀,待上机检测。

1.4 计算

以峰面积计算响应值,利用仪器的专用二噁英分析软件,对待测样品中的每个异构体分别进行定量。计算公式参照EPA 1613B。

2 结果

2.1 方法的检出限

方法的检出限(LOD)以3倍信噪比来定义,检出限为0.1 pg/g。

2.2 方法的回收率

样品提取前加入的¹³C标记的2,3,7,8位取代PCDDs和PCDFs的LCS和PAR的回收率是衡量HRGC/HRMS方法的指标之一。由表1可以看出,LCS的回收率为49.8%~85.3%,PAR的回收率为93.2%~115.6%,完全符合欧盟指令2002/70/EC^[5]和EPA 1613B的要求。

表1 回收率试验结果

Table1 Results of recovery test

Compound	LCS			PAR		
	spiked/pg	detected/pg	recovery/%	spiked/pg	detected/pg	recovery/%
2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-furan	1000	498	49.8	200	210.2	105.1
1,2,3,7,8-Pentachloro-dibenzo-furan	1000	529	52.9	200	205.2	102.6
2,3,4,7,8-Pentachloro-dibenzo-furan	1000	522	52.2	1000	1056	105.6
1,2,3,4,7,8-Hexachloro-dibenzo-furan	1000	713	71.3	1000	1039	103.9
1,2,3,6,7,8-Hexachloro-dibenzo-furan	1000	709	70.9	1000	1086	108.6
2,3,4,6,7,8-Hexachloro-dibenzo-furan	1000	730	73.0	1000	1031	103.1
1,2,3,7,8,9-Hexachloro-dibenzo-furan	1000	735	73.5	1000	1035	103.5
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro-dibenzo-furan	1000	763	76.3	1000	932	93.2
1,2,3,4,7,8,9-Heptachloro-dibenzo-furan	1000	853	85.3	1000	1035	103.5
Octachloro-dibenzo-furan	-	-	-	2000	2276	113.8
2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-p-dioxin	1000	629	62.9	1000	952	95.2
1,2,3,7,8-Pentachloro-dibenzo-p-dioxin	1000	581	58.1	1000	1014	101.4
1,2,3,4,7,8-Hexachloro-dibenzo-p-dioxin	1000	852	85.2	1000	956	95.6
1,2,3,6,7,8-Hexachloro-dibenzo-p-dioxin	1000	651	65.1	1000	1156	115.6
1,2,3,7,8,9-Hexachloro-dibenzo-p-dioxin	-	-	-	1000	1004	100.4
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro-dibenzo-p-dioxin	1000	641	64.1	1000	1129	112.9
Octachloro-dibenzo-p-dioxin	2000	707	70.7	2000	2082	104.1

2.3 质量控制和参比物质的分析

在进行样品分析时,对分析过程进行严格的质量控制十分重要。上样分析前,首先对全套HRGC/HRMS仪器性能进行验证,采用美国EPA 1613B方法所规定的信噪比大于3时为检出限,而测试的试剂空白的17个PCDD/Fs信噪比均小于3。按上述方法对参比物质DX-3进行了分析,结果见表2。可以看出,应用该方法所测的17种二噁英的含量完全

在DX-3的允许范围内,且接近中值。

2.4 分析时间

二噁英分析所需要的时间主要是在前处理上,采用加速溶剂萃取仪提取样品需用时1 h,流体控制系统需用时3 h,再加制样、称重等样品的前处理时间,共需约8 h,HRGC/HRMS分析和数据处理约4 h,因此,两个工作日即可完成样品的分析测定工作。

表 2 参比物质 DX-3 中 17 个二噁英同系物的含量分析

Table 2 Contents of seventeen 2,3,7,8-substituted PCDDs and PCDFs in reference material DX-3

pg/g

Congener	Reference value	Detected value
2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-furan	47 ± 31	62.1
Total TCDF	555 ± 359	764.6
1,2,3,7,8-Pentachloro-dibenzo-furan	35 ± 17	38.7
2,3,4,7,8-Pentachloro-dibenzo-furan	45 ± 16	51
Total PeCDF	589 ± 369	536.2
1,2,3,4,7,8-Hexachloro-dibenzo-furan	437 ± 151	490.5
1,2,3,6,7,8-Hexachloro-dibenzo-furan	96 ± 46	109.0
2,3,4,6,7,8-Hexachloro-dibenzo-furan	39 ± 31	55.8
1,2,3,7,8,9-Hexachloro-dibenzo-furan	16 ± 32 ^a	37.5
Total HxCDF	1241 ± 477	1433.4
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro-dibenzo-furan	1923 ± 558	2192.7
1,2,3,4,7,8,9-Heptachloro-dibenzo-furan	98 ± 39	107.4
Total HpCDF	2455 ± 737	2810.7
Octachloro-dibenzo-furan	3875 ± 1328	4788.7
Total PCDF	8726 ± 2648	10333.6
2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo- <i>p</i> -dioxin	121 ± 43	124.5
Total TCDD	251 ± 157	277.5
1,2,3,7,8-Pentachloro-dibenzo- <i>p</i> -dioxin	19 ± 7	21.2
Total PeCDD	204 ± 143	235.6
1,2,3,4,7,8-Hexachloro-dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20 ± 10	19.6
1,2,3,6,7,8-Hexachloro-dibenzo- <i>p</i> -dioxin	60 ± 18	74.6
1,2,3,7,8,9-Hexachloro-dibenzo- <i>p</i> -dioxin	37 ± 16	37.2
Total HxCDD	547 ± 158	637.3
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro-dibenzo- <i>p</i> -dioxin	501 ± 129	614.2
Total HpCDD	942 ± 283	1213.4
Octachloro-dibenzo- <i>p</i> -dioxin	3067 ± 888	3737.6

a : The distribution implies less than 95% confidence. Any negative deviation is inadmissible.

3 结论

采用高分辨气相色谱/高分辨质谱定量测定了底泥中的 17 种 2,3,7,8 位的二噁英(PCDD/Fs)。样品经加速溶剂萃取,由 FMS 过硅胶柱、氧化铝柱和碳柱后浓缩,以 HRGC/HRMS 电压选择离子检测模式对样品中的 PCDD/Fs 进行定性分析,采用同位素稀释技术定量,该方法可精确定量到 pg/g 水平。结果表明该方法的检出限可达 0.1 pg/g。同位素加标的回收率为 49.8% ~ 85.3%,PAR 的回收率为 93.2% ~ 115.6%,满足国际标准的要求。该方法大大提高了分析速度,使分析周期从原来的 2 周缩短到 2 d 以内。

参考文献:

- [1] US. Environmental Protection Agency. Method 1613B : Tetra-through Octa-chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. 1994
- [2] Japanese Industrial Standard , JIS K0311 : Method for Determination of Tetra-through Octa-chlorodibenzo-*p*-Dioxins , Tetra-through Octa-chlorodibenzofurans and Coplanar Polychlorobiphenyls in Stationary Source Emissions , 1999
- [3] Larsen B , Facchetti S. Fresenius J Anal Chem , 1994 , 348 : 159
- [4] Richter B E , Jones B A , Ezzell J L , Porter N L , Avdalovic N , Pohl C. Anal Chem , 1996 , 68 : 1033
- [5] European Communities. Establishing Requirements for the Determination of Levels of Dioxins and Dioxin-Like PCBs in Feedingstuffs. Commission Directive 2002/70/EC , 2002