

车金水, 余翀天. 加速溶剂萃取-气质联用法测定 $PM_{2.5}$ 中的有机氯及多氯联苯[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2146-2148

ThermoFisher
SCIENTIFIC

加速溶剂萃取-气质联用法测定 $PM_{2.5}$ 中的有机氯及多氯联苯

车金水 余翀天

(赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 北京, 100007)

摘 要 建立一种简单、快速分析 $PM_{2.5}$ 中有机氯及多氯联苯的检测方法, 以满足大气颗粒物中超痕量有机污染物的分析检测要求。本方法采用加速溶剂提取为前处理设备, 对 $PM_{2.5}$ 样品进行前处理, 经过浓缩定容后采用气质联用法对样品中的有机氯和多氯联苯进行分析检测。整个方法前处理简单、快速, 仪器灵敏度高, 能够检测出大气颗粒物中超痕量的有机氯及多氯联苯。

关键词 ASE350, ISQ 单四极杆气质联用, 雾霾, 环境保护。

随着工业的发展, 环境问题受到了严峻的挑战, 如 2013 年我国多地遭遇了严重的雾霾天气。目前, 可吸入颗粒物 ($PM_{2.5}$, 粒径在 $2.5\ \mu m$ 以下的颗粒物) 已成为现在环境监测的重点项目。 $PM_{2.5}$ 是一种成分非常复杂的混合物, 含有多种有机污染物, 包括多环芳烃、有机氯、多氯联苯、增塑剂等, 其中有机氯和多氯联苯属于持久性有机污染物 (POPs), 为环境中优先控制污染物。本文建立一种简单、快速分析 $PM_{2.5}$ 中有机氯 OCPs 及多氯联苯 PCBs 的检测方法, 以满足大气颗粒物中超痕量有机污染物的分析检测要求。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪, 包括: TRACE 1310 气相色谱, 配分流不分流进样口, ISQ LT 单四极杆质谱, AS1310 自动进样器, TraceFinder3.2 数据处理系统。Dionex™ ASE™ 350 加速溶剂萃取, 配 10 mL 不锈钢萃取池, 60 mL 收集瓶, Reacti-Therm 氮吹仪。

硅藻土, 纤维素膜 (27 mm), 不分流衬管, 低流失进样口隔垫, 气相色谱进样口石墨垫, 质谱端石墨垫。

有机氯混合标准品 (α -HCB、 β -HCB、 γ -HCB、 δ -HCB、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT) 和多氯联苯混合标准溶液 (PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-118、PCB138、PCB-153、PCB-180) 购自上海安谱科学仪器有限公司; 正己烷 (C6H14), HPLC 级 (Fisher Scientific), 丙酮 (C3H6O), HPLC 级 (Fisher Scientific)。

1.2 标准溶液的制备

有机氯和多氯联苯混合储备液: 取有机氯和多氯联苯混合标准溶液适量, 用正己烷稀释至 $10\ \mu g \cdot mL^{-1}$ 。

工作曲线溶液: 取有机氯和多氯联苯混合储备液适量, 配置成浓度为: 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ 的工作曲线。

1.3 样品采集及前处理

参考标准 HJ646—2013: 采用 MTL 公司的石英滤膜采集 $PM_{2.5}$ 颗粒物, 采样流量为 $100\ L \cdot min^{-1}$, 采样时间为 24 h。样品采集完成后避光于 $4\ ^\circ C$ 以下保存。

取样品石英滤膜 1 张, 小心用镊子卷成圈, 置于底层垫有纤维素膜的萃取池 (10 mL) 中, 加入 2 g 硅藻土, 按下列加速溶剂萃取条件萃取。萃取完成后萃取液氮吹浓缩至近干, 直接 GC/MS 分析。

1.4 仪器分析条件

ASE 条件 萃取溶剂: 正己烷: 丙酮 = 1:1 (V:V); 系统压力: 1500 psi; 萃取温度: $100\ ^\circ C$; 加热时间: 5 min; 静态萃取时间: 5 min; 循环次数: 2; 冲洗体积: 60%; 吹扫时间: 90 s; 萃取池大小: 10 mL; 总时间消耗: 20 min; 总溶剂消耗: 20 mL。

GC 条件 色谱柱: Thermo Scientific™ TG-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm); 升温程序: $100\ ^\circ C$ (2 min), $10\ ^\circ C \cdot min^{-1}$ 到 $300\ ^\circ C$ (5 min); 进样口: 进样口温度: $280\ ^\circ C$; 不分流进; 分流时间: 1 min; 分流流量: $50\ mL \cdot min^{-1}$; 载气: 高纯氮 (99.999%), 横流模式, 流速: $1\ mL \cdot min^{-1}$ 。

MS 条件 离子源温度: $300\ ^\circ C$; 传输线温度: $300\ ^\circ C$; 灯丝电流: 25 μA ; 离子化方式: EI, 70 eV 扫描方法: TSIM 模式。15 种有机氯、多氯联苯保留时间及特征离子见表 1。

表 1 15 种有机氯、多氯联苯保留时间及特征离子

序号	化合物	保留时间/min	定量离子	定性离子	序号	化合物	保留时间/min	定量离子	定性离子
1	α-HCB	11.34	219	181,183	9	PCB28	13.16	186	256,258
2	β-HCB	11.92	219	181,183	10	PCB52	13.85	220	222,192
3	γ-HCB	12.05	219	181,183	11	PCB101	15.55	254	291,326
4	δ-HCB	12.54	219	181,183	12	PCB118	16.27	326	254,184
5	<i>p,p'</i> -DDE	16.08	246	318,316	13	PCB138	17.14	360	290,218
6	<i>o,p'</i> -DDT	16.95	235	237,165	14	PCB153	17.67	360	290,218
7	<i>p,p'</i> -DDD	16.88	235	237,165	15	PCB180	18.88	394	324,252
8	<i>p,p'</i> -DDT	17.57	235	237,165					

2 结果与讨论

2.1 线性关系、检出限及加标回收率

配制混合标准溶液浓度分别为：1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg·L⁻¹采用上述方法分别进样分析,考察各组分的线性.实验结果表明,15 种组分在 1.0—50.0 μg·L⁻¹ 线性关系良好,线性相关系数均大于 0.99(见表 2).对 5 μg·L⁻¹ 标准品连续进样 5 针,RSD 在 3.09%—8.59% 之间,重复性良好.该方法中仪器检出限分别 0.1—0.3 μg·L⁻¹ 之间(以 3 倍信噪比计算),仪器灵敏度高(见表 2).

本实验采用空白石英滤膜进行加标回收率实验,加标量为 5.0、10.0、20.0 ng,考察 15 种 OCPs 和 PCBs 的加标回收情况.实验结果表明各组分的加标回收率均在 76.9%—114.3% 之间,符合分析检测的要求(表 3).

表 2 保留时间、线性、检出限及加标回收率(*n*=5,线性范围 1—50 μg·L⁻¹)

化合物	保留时间/min	相关系数	检出限/(μg·L ⁻¹)	RSD/%	化合物	保留时间/min	相关系数	检出限/(μg·L ⁻¹)	RSD/%
α-HCB	11.34	0.9998	0.3	5.56	PCB118	16.72	0.9988	0.1	6.33
β-HCB	11.92	0.9971	0.2	5.94	<i>p,p'</i> -DDD	16.88	0.9985	0.1	8.59
γ-HCB	12.05	0.9981	0.2	6.05	<i>o,p'</i> -DDT	16.96	0.9988	0.1	5.37
δ-HCB	12.54	0.9978	0.3	8.57	PCB138	17.14	0.9987	0.1	4.11
PCB28	13.16	0.9960	0.2	3.09	<i>p,p'</i> -DDT	17.57	0.9982	0.1	6.27
PCB52	13.85	0.9992	0.1	4.84	PCB153	17.67	0.9947	0.1	4.95
PCB101	15.55	0.9987	0.1	7.03	PCB180	18.88	0.9991	0.1	5.58
<i>p,p'</i> -DDE	16.08	0.9987	0.2	4.57					

表 3 加标回收率

化合物	加标回收率/%			化合物	加标回收率/%		
	5.0 ng	10.0 ng	20.0 ng		5.0 ng	10.0 ng	20.0 ng
α-HCB	114.3	97.8	99.6	PCB118	94.1	97.4	98.5
β-HCB	109.3	100.1	107.2	<i>p,p'</i> -DDD	82.9	105.3	97.1
γ-HCB	79.8	86.9	103.1	<i>o,p'</i> -DDT	83.1	99.5	96.6
δ-HCB	76.9	82.4	89.3	PCB138	102.4	97.5	89.8
PCB28	106.7	103.6	98.6	<i>p,p'</i> -DDT	108.9	96.2	93.6
PCB52	96.4	88.2	105.5	PCB153	86.8	92.1	103.4
PCB101	86.3	81.4	103.7	PCB180	110.1	91.65	89.29
<i>p,p'</i> -DDE	101.2	96.5	97.8				

2.2 实际样品测定

实际样品由某环境监测站提供,总共 5 个样品(样品采集速率 100 L·min⁻¹.采集 24 h).按照本方法进行分析检测.实验结果见表 4.

表 4 每张膜上 15 种 OCPs 和 PCBs 的含量(单位 ng)

序号	化合物	S1	S2	S3	S4	S5
1	α -HCB	11.73	5.98	2.25	16.87	17.24
2	β -HCB	ND	ND	ND	ND	ND
3	γ -HCB	ND	ND	ND	ND	ND
4	δ -HCB	101.90	74.67	8.80	210.77	75.52
5	PCB28	4.03	7.97	8.70	19.11	33.67
6	PCB52	53.89	26.80	33.90	154.97	69.78
7	PCB101	9.52	5.74	8.01	19.13	17.56
8	p,p' -DDE	7.52	14.66	3.35	12.33	1.81
9	PCB118	6.09	16.56	5.86	7.86	7.45
10	p,p' -DDD	2.25	9.47	2.41	8.37	12.99
11	o,p' -DDT	4.10	10.09	10.06	ND	58.04
12	PCB138	1.28	6.76	ND	ND	0.92
13	p,p' -DDT	ND	ND	ND	20.78	ND
14	PCB153	2.90	11.88	4.66	1.56	3.82
15	PCB180	3.12	12.24	2.60	5.31	5.33

3 结论

本文采用加速溶剂萃取-气质联用法(ASE-GC/MS)测定 PM_{2.5}中的有机氯及多氯联苯.样品前处理只需要 20 min 即可完成,且溶剂消耗量少,操作简单,回收率高.同时, ISQ 单四极杆质谱为提供超高的灵敏度、检出限,能够满足空气颗粒物中超痕量有机氯和多氯联苯的检测要求.