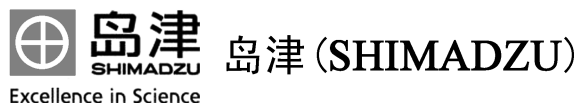


付善良, 陆静, 陈练, 等. 磁固相萃取-热脱附-气相色谱-串联质谱检测水中六氯苯、六六六和滴滴涕[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 566-569.
FU Shanliang, LU Jing, CHEN Lian, et al. Determination of HCB, BHCs and DDTs residues in water by magnetic solid phase extraction/thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(2): 566-569.



磁固相萃取-热脱附-气相色谱-串联质谱检测水中六氯苯、六六六和滴滴涕*

付善良** 陆 静 陈 练 成 婧 朱绍华
罗 芳 符 琼 易 锡 梁 香

(长沙海关技术中心 湖南省检验检疫科学研究院, 长沙, 410004)

摘 要 利用氧化石墨烯-四氧化三铁($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$)磁性吸附剂进行磁固相萃取(MSPE), 结合在线热脱附-气相色谱-三重四极杆串联质谱系统(TD-GC-MS/MS)建立了一种免有机溶剂的定量检测水中六氯苯、六六六和滴滴涕的方法. 优化了 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的用量、萃取时间及溶液 pH 等影响磁固相萃取效率的关键因素. 在优化的条件下, 六氯苯、六六六和滴滴涕在 $2\text{--}100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好线性, 线性相关系数(r)大于 0.99. 检测限($S/N=3$)和定量限($S/N=10$)分别为 $0.04\text{--}0.26\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.13\text{--}0.86\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 2 个添加水平的平均回收率为 $88.1\%\text{--}105.8\%$, 相对标准偏差(RSD)为 $2.8\%\text{--}11.3\%$. 该方法操作简单、快速、灵敏、准确、环保, 可用于水样中痕量六氯苯、六六六和滴滴涕污染的监测.

关键词 磁固相萃取, 氧化石墨烯-四氧化三铁, 热脱附-气相色谱-串联质谱.

Determination of HCB, BHCs and DDTs residues in water by magnetic solid phase extraction/thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry

FU Shanliang** LU Jing CHEN Lian CHENG Jing ZHU Shohua
LUO Fang FU Qiong YI Xi LIANG Xiang

(Technology Center of Changsha Customs, Hunan Academy of Inspection and Quarantine, Changsha, 410004, China)

Abstract: Magnetic solid phase extraction (MSPE) based on Fe_3O_4 -grafted graphene oxide ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$) was combined with thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry (TD-GC-MS/MS) to develop an organic solvent free quantitative analysis method for the determination of hexachlorobenzene (HCB), hexachlorocyclohexane (BHCs) and dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDTs) residues in water. The factors, such as amount of $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, extraction time and pH of water sample, were investigated. Under the optimized conditions, an excellent linearity was observed in the range of $2\text{--}100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, with the correlation coefficients (r) > 0.99 . The detection limits ($S/N=3$) and the quantitation limits ($S/N=10$) were $0.04\text{--}0.26\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.13\text{--}0.86\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The mean recoveries at 2 spiked levels ranged from $88.1\%\text{--}105.8\%$ with the relative standard deviations (RSD) of $2.8\%\text{--}11.3\%$. The proposed method was simple, rapid, sensitive, accurate and environmentally friendly, and could be used in the monitoring of trace HCB, BHCs and DDTs contaminants in water sample.

Keywords: magnetic solid phase extraction (MSPE), Fe_3O_4 -grafted graphene oxide ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$), thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry (TD-GC-MS/MS)

六氯苯(HCB)、六六六(BHCs)和滴滴涕(DDTs)是半挥发性持久性有机污染物(POPs), 虽然早已经在世界范围内禁用, 但由于难以降解, 因而在环境中仍有残留, 给人体健康带来潜在威胁. 由于 HCB、BHCs 和 DDTs 均不溶于水, 在水环

* 海关总署科技计划项目(2017IK117)资助.

Supported by GAC Project of Science and Technology Program (2017IK117).

** 通讯联系人, E-mail: fsl432@163.com

Corresponding author, E-mail: fsl432@163.com

境中以痕量水平存在,检测时必须进行预富集处理.传统的液液萃取(LLE)^[1-2]富集方法需要使用较多有毒有机溶剂,对检测人员的健康和公共环境不利.柱管式固相萃取(SPE)^[3-4]较LLE大大减少了溶剂的使用量,但萃取过程需要消耗较长的时间.近年来出现的以磁性复合材料为吸附剂的磁固相萃取技术(MSPE)^[5-6]是一种新的SPE形式.具有较大比表面积磁性复合吸附材料充分分散到样品溶液中,便于分析物与吸附剂的传质,大大缩短了萃取过程消耗的时间,且获得较大的富集因子.在外加磁场的作用下,磁性吸附材料极易与萃取处理后的样品溶液分离,因此样品处理操作十分简单.

本文以氧化石墨烯/四氧化三铁纳米粒子(GO-Fe₃O₄)为磁固相萃取吸附剂,用于水样中HCB,BHCs和DDTs的快速、高效的预富集,结合TD-GC-MS/MS技术,建立了一种几乎零有机溶剂使用的检测方法,并用于实际样品的检测.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器、试剂与材料

Shimadzu GC-MS TQ 8040 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪;Shimadzu TD-20 热脱附系统.

BHCs、DDTs 混标(包括 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT,每个组分浓度为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶剂为正己烷,购自农业部环境保护科研监测所);HCB(浓度为 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶剂为丙酮,购自美国 o2si 公司);丙酮、甲苯(均为 HPLC 级别,购自美国 Tedia 公司,使用前重蒸);盐酸(分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司);实验用水为 Milli-Q 超纯水(Millipore 公司).

GO-Fe₃O₄ 磁性粒子(XF018,购自南京先丰纳米材料科技有限公司);钕钴耐高温磁棒(直径 2 mm,长度 2 cm).实验用样品分别为取自实验室的自来水、购自某超市的瓶装矿泉水和取自某人工湖的湖水.

将 HCB、BHCs 和 DDTs 标准溶液用丙酮稀释配制成 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液.

1.2 磁固相萃取-热脱附分析

取 50 mL 待测水样于 125 mL 锥形瓶中,加入 10 mg GO-Fe₃O₄ 磁性粒子,振荡 20 min,用钕钴耐高温磁棒(多根连接以延伸长度)吸附富集有目标分析物的 GO-Fe₃O₄ 磁性粒子,转移至空的热脱附衬管中(两端各塞适量石英棉以防止材料漏出),供在 TD-GC/MS/MS 分析.

热脱附条件 热脱附温度:340 $^{\circ}\text{C}$;热脱附时间:8 min;热脱附气(He)流速:60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;捕集阱材料:Tenax;捕集阱聚焦温度:40 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度:300 $^{\circ}\text{C}$;切换阀温度:280 $^{\circ}\text{C}$;捕集阱脱附温度:300 $^{\circ}\text{C}$;热脱附接口温度:300 $^{\circ}\text{C}$.

GC-MS/MS 条件 色谱柱:DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μm 膜厚);程序升温:初温为 90 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;载气:He,纯度 $\geq 99.999\%$,流速为 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;离子源:电子轰击源(EI),温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,电离能量为 70 eV;采集方式:多反应离子监测模式(MRM),母离子/子离子对其碰撞能量见表 1.

表 1 HCB、BHCs 和 DDTs 的保留时间(Rts)、母离子/子离子对其碰撞能量
Table 1 Retention times(Rts), precursor ion/product ion pairs and collision energy(CE)

化合物 Compounds	保留时间 Rts/min	Precursor ion 1 (m/z)	Product ion 1 (m/z)	CE1 /eV	Precursor ion 2 (m/z)	Product ion 2 (m/z)	CE2/eV
HCB	8.09	284	249	24	284	214	28
α -BHC	7.97	219	183	8	219	145	20
β -BHC	8.29	219	183	8	219	145	20
γ -BHC	8.39	219	183	8	219	145	20
δ -BHC	8.68	219	183	8	219	145	20
p,p' -DDE	11.75	246	176	30	246	211	22
p,p' -DDD	12.67	235	165	30	235	199	16
o,p' -DDT	12.77	235	165	30	235	199	16
p,p' -DDT	13.56	235	165	30	235	199	16

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 磁固相萃取条件的优化

2.1.1 GO-Fe₃O₄ 的用量

本实验分别对 5、10、15、20 mg 的 GO-Fe₃O₄ 用量进行了考察,50 mL 加标水样(含各组分浓度为 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),萃取时间为 20 min.结果表明,当 GO-Fe₃O₄ 的用量达到 10 mg 时,全部目标物的萃取效率达到最高,增加吸附剂用量对萃取效率无明显影响.因此,选择 GO-Fe₃O₄ 的用量为 10 mg.

2.1.2 磁固相萃取时间

本实验考察了不同萃取时间对各组分回收率的影响,磁萃取材料的用量为 10 mg,50 mL 加标水样(含各组分浓度为 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).结果表明,所有组分在 20 min 内达到吸附平衡.因此,确定萃取时间为 20 min.

2.1.3 pH 的影响

考察了水样 pH 值分别为 3、5、7 和 9 时的萃取回收率,磁萃取材料的用量为 10 mg,萃取时间为 20 min,50 mL 加标水样(含各组分浓度为 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).结果表明,当样品 pH 3—7 时,萃取回收率无明显差别,碱性条件下的萃取回收率略降低.

根据优化结果确定磁固相萃取的最佳条件为:10 mg 磁性萃取材料($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$)、萃取 20 min,样品 pH 3—7.

2.2 方法线性、检测限和定量限

按照优化的实验条件,对 HCB、BHCs 和 DDTs 的线性范围、相关系数、检测限和定量限进行了考察,结果见表 2.用超纯水配制一系列含 HCB、BHCs 和 DDTs 标准混合溶液,在优化的条件下萃取,选定的热脱附和色谱条件下分析测定,以分析物的峰面积为纵坐标,以对应的浓度为横坐标,建立校准曲线.由表 2 可知,HCB、BHCs 和 DDTs 在 2—100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 具有较好的线性,线性相关系数均大于 0.99.分别以 3 倍信噪比($\text{S/N}=3$)和 10 倍信噪比($\text{S/N}=10$)计算方法的检测限(LOD)和定量限(LOQ)为 0.04—0.26 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.13—0.86 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 2 线性范围(LR)、线性相关系数(r)检测限(LOD)和定量限(LOQ)

Table 2 Linear range (LR) , linear correlation coefficients(r) , limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ)									
LR/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)		r	LOD/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)					
LR/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)		r	LOD/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	LR/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)		r	LOD/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
HCB	2-100	0.9993	0.08	0.26	p,p' -DDE	2-100	0.9932	0.16	0.53
α -BHC	2-100	0.9995	0.06	0.19	p,p' -DDD	2-100	0.9994	0.23	0.76
β -BHC	2-100	0.9945	0.11	0.36	o,p' -DDT	2-100	0.9922	0.11	0.36
γ -BHC	2-100	0.9997	0.04	0.13	p,p' -DDT	2-100	0.9937	0.26	0.86
δ -BHC	2-100	0.9991	0.06	0.19					

2.3 实际样品检测及加标回收率和方法精密度

采用本方法分别分析了自来水、瓶装矿泉水和湖水等 3 种水样,所有样品均未检出 HCB、BHCs 和 DDTs 残留.对 3 种水样进行加标回收试验,加标水平为 2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,每个添加水平平行测定 3 次,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD).由表 3 可知,本方法的平均加标回收率在 88.1%—105.8%之间,精密度的 2.8%—11.3%.

表 3 实际样品的检测结果及加标回收率和相对标准偏差(RSD)

Table 3 Test results of actual samples , recoveries and relative standard deviation (RSD)										
	Spiked/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	HCB	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	p,p' -DDE	p,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDT
自来水	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	98.6±3.3	100.3±7.1	89.5±9.4	98.4±6.4	90.5±7.1	105.5±9.3	88.8±2.9	97.4±8.4	95.6±6.7
	10	90.4±4.7	105.7±7.5	105.6±9.1	103.2±4.5	99.6±9.6	97.7±9.7	103.1±4.0	105.3±10.7	103.4±5.5
瓶装水	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	96.3±5.5	101.2±3.3	90±7.3	99.7±11.1	99.6±6.2	105±3.2	88.7±5.6	91.6±8.5	88.1±9.2
	10	99.5±9.7	89.7±7.3	88.2±5.4	91.9±7.7	102.6±9.5	90.3±4.2	97.5±9.7	105.8±5.8	89.8±2.8
湖水	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	94.5±3.7	88.1±5.7	101.9±7.6	96.5±9.7	99.4±8.9	94.4±5.9	105.7±11.3	90.8±10.5	105.2±3.3
	10	98±11.3	90.3±8.1	94±10.4	104.8±9.8	89.8±5.4	101.7±4.2	101.8±5.9	96.4±9.5	105.6±6.3

ND: 未检出 Not detected

3 结论(Conclusion)

本文建立了一种 MSPE 方法用于水样中痕量 HCB、BHCs 和 DDTs 的富集,并结合在线 TD-GC-MS/MS 进行分析.本方法几乎无有需有机溶剂消耗,是一种简单、快速、灵敏、准确、环保的检测方法,可用于水中痕量 HCB、BHCs 和 DDTs 的监测.

参考文献(References)

[1] 魏连通, 杨少博, 谢健, 等. 气相色谱法测定水中八种有机氯农药 [J]. 贵州科学, 2018, 36(4): 80-82.
WEI L T, YANG S B, XIE J, et al. Determination of 8 organic chloride pesticides in water by gas chromatography[J]. Guizhou Science, 2018, 36(4): 80-82(in Chinese).

[2] 马兴华, 王婷, 黄旭锋, 等. 气相色谱法测定水中六六六和滴滴涕 [J]. 河南科学, 2014, 32(3): 352-354.
MA X H, WANG T, HUANG X F, et al. Detemination of BHCs and DDTs in water by gas chromatography[J]. Henan Science, 2014, 32(3): 352-354(in Chinese).

[3] 郭家辰. 固相萃取-气相色谱法同时测定水中的毒死蜱和六氯苯 [J]. 净水技术, 2019, 38(4): 28-30,45.
GUO J C. Simultaneous determination of chlorpyrifos and hexachlorobenzene in tap water by solid phase extraction-gas chromatography[J]. Water Purification Technology, 2019, 38(4): 28-30,45(in Chinese).

[4] 龙素群, 钟志京, 何小波, 等. 水中有机氯农药的固相萃取-气相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(8): 704-706.
LONG S Q, ZHONG Z J, HE X B, et al. Determination of organochlorine pesticides in water by solid phase extraction-gas chromatography [J]. Journal of Environment and Health, 2010, 27(8): 704-706(in Chinese).

[5] 付善良, 丁利, 戴华, 等. 磁固相萃取/气相色谱-质谱法分析水样中的 16 种邻苯二甲酸酯类化合物 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(8): 847-852.
FU S L, DING L, DAI H, et al. Determination of 16 phthalate acid esters in water samples by magnetic solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(8): 847-852(in Chinese).

[6] 成婧, 付善良, 丁利, 等. 磁性固相萃取-液质联用测定环境水体中喹诺酮类抗生素 [J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2016, 3): 328-333.
CHENG J, FU S L, DING L, et al. Determination of quinolone antibiotics in water by magnetic solid phase extraction and HPLC-MS[J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences), 2016,3: 328-333(in Chinese).