

高分辨气相色谱/高分辨质谱联用测定大气降尘中的二噁英

任 曼^{*1,2} 彭平安¹ 张素坤^{1,2} 余莉萍^{1,2}
麦碧娴¹ 盛国英¹ 傅家谟¹¹(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)²(中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 样品采取索氏抽提, 抽提液依次经多段混合硅胶柱、氧化铝柱和硅胶柱净化后, 采用同位素稀释法和高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪(HRGC/HRMS)对其中的 17 个 2, 3, 7, 8-氯取代二噁英(PCDD/Fs)同系物进行了测定。研究结果表明, 用本法 4 次分析二噁英标准溶液, 其结果的 RSD < 7.1%; 回收率可达 62% ~ 103%; 标准参考样品的分析结果与标准值基本吻合, 3 次实验结果的 RSD ≤ 15%; 仪器检出限为 2, 3, 7, 8-TCDF 0.1 pg, 2, 3, 7, 8-TCDD 0.2 pg, OCDD 0.8 pg; 测定某降尘样品中二噁英, 计算得降尘通量为 14.02 pg TEQ m⁻² day⁻¹。

关键词 二噁英, 高分辨气相色谱/高分辨质谱, 大气降尘

1 引 言

多氯代二苯并二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)统称为二噁英类化合物, 具有致癌、致畸以及致基因突变的作用。二噁英的主要来源可分为两类: 燃烧源和化学源, 大气中的二噁英主要来源是燃烧源。二噁英在环境中能远距离扩散, 并在生物体内富集, 对生态系统和人体健康造成极大危害^[1,2]。为了对我国环境中的二噁英类化合物的污染状况进行调查与评估, 建立可靠的环境样品中二噁英分析方法成为迫切需要解决的问题。

由于环境样品中二噁英含量极少, 样品背景对二噁英干扰大, 二噁英同系物之间性质又十分接近, 彼此很难分离, 因此, 二噁英同系物的准确定量需要复杂而严格的前处理程序与高精密度的仪器。近年来, 发达国家已经对二噁英的分析进行了大量研究^[3], 并取得积极进展。而我国限于实验条件, 一直未能开展深入的研究工作。随着高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)的引入以及专业实验室的建成, 已有少数单位对二噁英开展了初步研究。

本研究利用多段混合硅胶柱、氧化铝柱和硅胶柱对大气降尘样品进行前处理, 采取高分辨气相色谱/高分辨双聚焦磁式质谱联用和同位素稀释法^[4,5], 定量检测降尘中 17 个 2, 3, 7, 8-氯取代 PCDD/Fs, 为准确计算大气降尘通量, 科学评估环境中二噁英污染状况提供依据。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Finnigan MAT 95 XP 型高分辨质谱、Trace GC 2000 气相色谱(美国热电公司); 索氏抽提装置; 氮吹浓缩仪(美国 fisher Scientific); 旋转蒸发器(德国 Heidolph 公司); 层析柱。二氯甲烷、正己烷、甲苯、甲醇、丙酮、正十四烷等(德国 Merck 公司)。硅胶(70 ~ 230 目, 德国 Merck 公司); 碱性氧化铝(美国 Fluka 公司)。

含 15 个 ¹³C 标记的 2, 3, 7, 8-氯取代 PCDD/Fs 的混合标准溶液(即同位素稀释剂); 含 ¹³C-1, 2, 3, 4-TCDD 和 ¹³C-1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 的进样内标; CS1-CS5 校正标准溶液; 仪器参考标样全氟三丁胺(FC43); GC 保留时间窗口定义标准溶液(GC retention time window defining solution); 同分异构体特异性检测标准溶液(isomer specificity test standard); PCDD/Fs 标准溶液; 国际通用土壤标准参考样(EDF-

2513),以上试剂均购自 Cambridge Isotope Laboratories Inc。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理方法 样品经干燥、恒重后,加入到已用甲苯预抽提4 h的索式抽提装置中,然后加入干净的铜片、 ^{13}C 标记2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs 标准溶液,用甲苯抽提16 h。浓缩后的抽提液依次经过(A)多段混合硅胶柱(从下到上依次填充玻璃棉、中性硅胶、33%碱性硅胶、中性硅胶、44%酸性硅胶、中性硅胶、无水硫酸钠)、(B)碱性氧化铝柱和(C)活性硅胶柱。净化柱A用体积比为97:3正己烷/二氯甲烷混合溶剂洗脱;柱B先依次用正己烷、体积比为98:2正己烷/二氯甲烷混合溶剂淋洗除干扰物,后用体积比为1:1正己烷/二氯甲烷混合溶剂回收二噁英;柱C先用正己烷淋洗去杂质,后用体积比为95:5正己烷/二氯甲烷混合溶剂洗脱回收二噁英。最后得到的样品净化液加入10 μL 正十四烷,经旋蒸,氮吹,加进样内标,最后用细小的氮气流定容,上 HRGC-HRMS 进行测试,进样1 μL 。

2.2.2 分析条件 气相色谱条件:色谱柱为 CP-8 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度:250 $^{\circ}\text{C}$;进样方式:不分流;载气流量:0.8 mL/min,恒流;升温程序:90 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{76^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 $^{\circ}\text{C}$ (7 min) $\xrightarrow{1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 275 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{1.7^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 301 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱条件:离子源为 EI, pos;电子能量:55 eV;温度:250 $^{\circ}\text{C}$;检测方式:多离子检测 MID;加速电压:5000 V;分辨率:用 FC43 调协到10000以上。

2.2.3 定量计算 15个同位素稀释剂的前处理流程的回收率计算采用内标法,其中四-五氯代 PCDD/Fs 同位素标记物用 ^{13}C -1,2,3,4-TCDD 作内标,六-八氯代 PCDD/Fs 同位素标记物用 ^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDD 做内标,计算公式为:

$$R = \frac{W_{\text{found}}}{W_{\text{added}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中,

$$W_{\text{found}} = \frac{(A_{1_i} + A_{2_i}) \times W_i}{(A_{1_i} + A_{2_i}) \times \text{RF}} \quad (2)$$

式中, R 为同位素稀释剂的回收率(%); W_{found} 为测得的同位素稀释剂的量(μg); W_{added} 为样品抽提时加入同位素稀释剂量(μg); A_{1_i} 和 A_{2_i} 为样品中 ^{13}C 标记二噁英的两个主要分子离子峰的面积; A_{1_i} 和 A_{2_i} 为进样内标的两个主要分子离子峰面积; W_i 为加入进样内标的量(μg);RF为二噁英 ^{13}C 标记物与内标之间的相对响应因子,由标准工作曲线求得。

17种2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs 的定量采用同位素稀释法,除 OCDF 和 1,2,3,7,8,9-HxCDD 没有或不能用其对应的标记物之外,其他15个2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs 同系物都采用他们对应的同位素标记物定量,OCDF 用 $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD 作内标计算,1,2,3,7,8,9-HxCDD 用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD 作内标计算。计算公式如下:

$$C = \frac{A_{1_n} + A_{2_n}}{(A_{1_i} + A_{2_i}) \times \text{RR}} \times \frac{M_i}{M} \quad (3)$$

式中, C 为样品中二噁英的浓度($\mu\text{g}/\text{g}$); A_{1_n} 和 A_{2_n} 为样品中非标记二噁英的两个主要分子离子峰的面积; A_{1_i} 和 A_{2_i} 定义与公式(2)相同; M_i 为加入的 ^{13}C 标记 PCDD/Fs 的量(μg); M 为所抽提样品的质量;RR为非标记二噁英和其标记二噁英之间的相对响应,由标准工作曲线求得。

3 结果与讨论

3.1 多柱层析净化样品

环境样品十分复杂,基体与其他组分对二噁英的干扰很大。因此,必须对样品进行净化。国外文献一般采取多段混合硅胶柱-氧化铝柱^[6]或多段混合硅胶柱-氧化铝柱-活性炭柱^[7]的方法。实验在处理实际样品时,发现经过多段混合硅胶柱-氧化铝柱处理后,浓缩的样品中出现一些乳油物,使得二噁英与其它杂质的分离度不好,峰形差,且不利于 HRGC/HRMS 的准确测定和正常维护,需要进一步净化。采用多段混合硅胶柱-氧化铝柱-活性炭柱处理样品能避免样品乳油和裹峰现象,但活性炭制作和活化费

时(约 4 d),净化操作复杂,二噁英回收率较低,同时还用大量毒性较大的二氯甲烷和甲苯,因此实验采用小硅胶柱代替活性炭柱,进一步净化样品。实验表明,PCDD/Fs 在活性硅胶柱的前面组分中没有损失,后面组分能全部回收 PCDD/Fs,且硅胶柱消除了油脂类化合物的干扰,使二噁英与其它干扰成分完全分离。可见,和其他方法相比,使用多段混合硅胶柱-氧化铝柱-硅胶柱的流程净化样品,具有省时、省力、分离效果好、节约溶剂、回收率高的优点,并且有利于准确测定二噁英和更好地维护仪器。

3.2 工作曲线

由于实际样品中二噁英的含量很低,故只用较低浓度的标准溶液 CS_1 、 CS_2 和 $0.5CS_3$ (将 CS_3 稀释一倍)建立标准工作曲线。根据浓度与峰面积关系,得到 RR 和 RF 值(见式(2)和式(3))。经计算,二噁英标记物和非标记物的 RR 和 RF 值的相对标准偏差为 1% ~ 10%,满足美国二噁英标准分析方法 EPA1613^[4]的要求(分别为小于 20% 和小于 30%)。

3.3 精密度和回收率

抽提时加入 PCDD/Fs 标准溶液和同位素稀释剂,其他按照以上实验方法,平行 4 份,测定同位素稀释剂的回收率在 62% ~ 103% 之间;相对标准偏差在 3.4% ~ 14.7% 之间;PCDD/Fs 标准溶液的平均浓度和标准偏差均达到或优于 EPA1613 的要求(见表 1)。

表 1 精密度和回收率结果
Table 1 Precise and recoveries

目标分析物 Analyte	添加量 Added (10^{-12} g/ μ L)	测定量 Found(10^{-12} p/ μ L)			EPA1613 规定值 Accepted criteria from EPA1613(10^{-12} g/ μ L)	
		平均值 Average	标准偏差 SD	RSD (%)	平均值 Average	标准偏差 SD
2378-TCDF	10	11.2	0.2	2.1	8.7 ~ 13.7	2
12378-PeCDF	50	53.1	0.7	1.2	43 ~ 62	7.5
23478-PeCDF	50	53.8	1.8	3.3	36 ~ 75	8.6
123478-HxCDF	50	51.3	0.7	1.3	41 ~ 59	8.7
123678-HxCDF	50	53.3	0.9	1.6	46 ~ 60	6.7
234678-HxCDF	50	50.7	1.8	3.5	37 ~ 74	7.4
123789-HxCDF	50	54.4	1.1	1.9	42 ~ 61	6.4
1234678-HpCDF	50	52.8	1.8	3.4	45 ~ 56	6.3
1234789-HpCDF	50	50.9	1.9	3.7	43 ~ 63	8.1
OCDF	100	105.3	7.5	7.1	74 ~ 146	27
2378-TCDD	10	11.0	0.5	4.5	8.3 ~ 12.9	2.8
12378-PeCDD	50	49.5	1.1	2.2	38 ~ 66	7.5
123478-HxCDD	50	52.7	1.4	2.6	39 ~ 76	9.4
123678-HxCDD	50	52.2	1.7	3.3	42 ~ 62	7.7
123789-HxCDD	50	52.1	1.5	2.9	37 ~ 71	11.1
1234678-HpCDD	50	49.7	2.0	4.0	38 ~ 65	7.7
OCDD	100	104.8	4.9	4.7	89 ~ 127	19

TCDF: tetrachlorodibenzofuran; PeCDF: pentachlorodibenzofuran; HxCDF: hexachlorodibenzofuran; HpCDF: heptachlorodibenzofuran; OCDF: octachlorodibenzofuran; TCDD: tetrachlorodibenzo-p-dioxin; PeCDD: pentachlorodibenzo-p-dioxin; HxCDD: hexachlorodibenzo-p-dioxin; HpCDD: heptachlorodibenzo-p-dioxin; OCDD: octachlorodibenzo-p-dioxin; EPA: American Environmental Protection Agency.

3.4 方法空白

空白样品抽提时仅加入 ^{13}C 标记 2, 3, 7, 8-氯取代 PCDD/Fs 标准溶液,其他同上面方法。实验表明,空白样品大多数情况下没有检出 PCDD/Fs,偶尔会检出高氯代 PCDD/Fs,但其量远低于样品中的量,对测量不会造成干扰。

3.5 标准参考样

根据 EPA1613 要求,标准参考样每季度至少做一次。称一定量土壤标准参考样(EDF-2513)按方法流程进行实验,不同批次得到的实验结果见表 2。表 2 表明本方法检验标准参考物的结果与标准值基本吻合,3 次实验结果的 $RSD \leq 15\%$ 。

3.6 检出限

将标准溶液稀释,进样 1μ L 测试,此时二噁英类化合物的信噪比约为 3。平行测定 5 次,检出限:

2,3,7,8-TCDF 0.1 pg; 2,3,7,8-TCDD 0.2 pg; OCDD 0.8 pg。

表2 标准参考物(EDF-513)和大气降尘样品分析结果

Table 2 Analysis of standard reference material (EDF-513) and atmospheric deposition

目标分析物 Analyte	参考标准样 Standard reference material (EDF-513) (ng/g)					降尘样 Deposition	
	标准值 Certified	允许范围 Range of expected	测定值 Found (n=3)			降尘通量 Deposition flux*	毒性当 量因子 TEF ^[8]
			平均值 Average	标准偏差 SD	RSD (%)		
2378-TCDD	0.46 ± 0.03	0.26 ~ 0.67	0.44	0.06	14	21	1
12378-PeCDD	0.96 ± 0.05	0.56 ~ 1.37	0.82	0.12	15	53	1
123478-HxCDD	0.90 ± 0.06	0.50 ~ 1.29	0.83	0.12	14	109	0.1
123678-HxCDD	0.87 ± 0.05	0.52 ~ 1.21	0.80	0.03	4	155	0.1
123789-HxCDD	0.90 ± 0.06	0.46 ~ 1.33	0.78	0.06	8	220	0.1
1234678-HPCDD	1.39 ± 0.10	0.71 ~ 2.07	1.21	0.08	6	2000	0.01
OCDD	3.51 ± 0.22	1.98 ~ 5.03	3.08	0.16	5	14000	0.0001
2378-TCDF	0.45 ± 0.03	0.26 ~ 0.64	0.47	0.07	15	220	0.1
12378-PeCDF	0.87 ± 0.04	0.59 ~ 1.15	0.90	0.13	14	330	0.05
23478-PeCDF	0.86 ± 0.06	0.41 ~ 1.31	0.87	0.11	13	210	0.5
234678-HxCDF	0.88 ± 0.05	0.53 ~ 1.23	0.84	0.09	11	210	0.1
123478-HxCDF	0.95 ± 0.09	0.34 ~ 1.56	0.89	0.05	5	340	0.1
123678-HxCDF	0.82 ± 0.06	0.39 ~ 1.26	0.87	0.09	10	490	0.1
123789-HxCDF	0.91 ± 0.06	0.48 ~ 1.35	0.90	0.09	10	91	0.1
1234678-HpCDF	1.27 ± 0.11	0.52 ~ 2.01	1.40	0.14	10	1800	0.01
1234789-HpCDF	1.12 ± 0.12	0.25 ~ 1.98	1.32	0.20	15	210	0.01
OCDF	2.25 ± 0.15	1.17 ~ 3.33	2.20	0.33	15	1100	0.0001

* 降尘通量单位为 (the unit of deposition flux is) $\text{pg m}^{-2} \text{month}^{-1}$; TEF: toxicity equivalent factor.

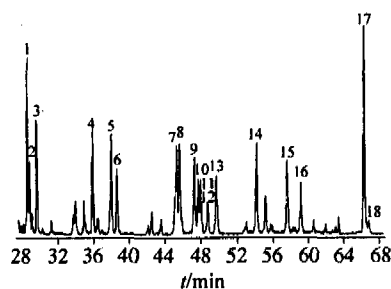


图1 降尘中 PCDD/Fs 的总离子色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of PCDD/Fs in a deposition sample

1. 2378-TCDF; 2. ¹³C-1234-TCDD; 3. 2378-TCDD; 4. 12378-PeCDF; 5. 23478-PeCDF; 6. 12378-PeCDD; 7. 123478-HxCDF; 8. 123678-HxCDF; 9. 234678-HxCDF; 10. 123478-HxCDD; 11. 123678-HxCDD; 12. 123789-HxCDD; 13. 123789-HxCDF; 14. 1234678-HpCDF; 15. 1234678-HpCDD; 16. 1234789-HpCDF; 17. OCDD; 18. OCDF.

3.7 降尘样品中二噁英的测定

本次测定的 PCDD/Fs 同位素稀释剂的回收率在 72% ~ 89% 之间, HRGC/HRMS 测定样品中 PCDD/Fs 的总离子流图见图 1。该图表明, 采用本研究方法测定环境样品中二噁英所得到的谱图具有基线平稳、峰形良好、分离度高的特点, 有利于二噁英的准确定性和定量。经计算, 该样品中 PCDD/Fs 的降尘通量见表 2, 根据表中二噁英的毒性当量因子 (TEF), 求出此样品的降尘通量为 $14.02 \text{ pg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 毒性当量 (toxicity equivalent, TEQ) (以 30 天为一月), 表明在此次采样时间内, 采样地点受到了一定程度的 PCDD/Fs 污染。

References

- Zheng Minghui (郑明辉), Yang Liuchun (杨柳春), Zhang Bing (张兵), Xu Xiaobai (徐晓白). *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), 2002, 21(4): 91 ~ 94
- Bocio A, Domingo J L. *Environmental Research*, 2005, 97(1): 1 ~ 9
- Cousins I T, Beck A J, Jones K C. *The Science of The Total Environment*, 1999, 228(1): 5 ~ 24
- USEPA, Method 1613. Washington D C, 1994
- Zhang Jianqing (张建清), Li Jingguang (李敬光), Wu Yongning (吴永宁), Jiang Jie (姜杰), Jiang Yousheng (蒋友胜), Zhou Jian (周健). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2005, 33(3): 296 ~ 300
- Horstmann M, McLachlan M S. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(18): 2977 ~ 2982

- 7 Abad E, Saulo J, Rivera C J. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 893: 383 ~ 391
- 8 van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld A T C, Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy J P, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy S W, Kubiak T, Larsen J C, Rolaf van Leeuwen F X, Djien Liem A K, Nolt C, Peterson R E, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Wærn F, Zacharewsk T. *Environmental Health Perspectives*, **1998**, 106(12): 775 ~ 792

Determination of Dioxins in Atmospheric Deposition by High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry

Ren Man^{*1,2}, Peng Ping'an¹, Zhang Sukun^{1,2}, Yu Liping^{1,2}, Mai Bixian¹, Sheng Guoying¹, Fu Jiamo¹

¹(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

²(Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract A method was evaluated for the determination of seventeen 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in atmospheric deposition with isotope dilution-high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). Sample extracts were cleaned up successively through multi-layer silica gel, alumina and silica gel columns. Precise and recoveries of the entire procedure were evaluated by replicate analysis ($n=4$) of PCDD/Fs standard solutions, with RSD below 7.1% and the recoveries in the range of 62% ~ 103%. The method was also validated by replicate analysis ($n=3$) of certified reference material. The values determined were in agreement with those certified, and the RSD below 15%. The detection limits were 0.1 pg for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran, 0.2 pg for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and 0.8 pg for octachlorodibenzo-p-dioxin. PCDD/Fs were analyzed in an atmospheric deposition sample, with the deposition flux of 14.02 pg m⁻² day⁻¹ toxicity equivalent.

Keywords 2,3,7,8-Substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry, atmospheric deposition

(Received 20 January 2005; accepted 20 April 2005)

《电化学方法原理和应用》

由北京大学邵元华、中国科学院长春应用化学研究所朱果逸、董献堆、张柏林翻译的 A. J. Bard 和 L. R. Faulkner 的《电化学方法 原理和应用》(第二版)已于 2005 年 5 月由化学工业出版社出版。

该书第一版于 1980 年出版以来,得到全世界电化学及电分析化学界广泛好评,被许多大学选作高年级和研究生的教科书。第二版在第一版基础上作了重要的增补,主要包括近年来快速发展的新领域:超微电极的应用、完整表面上的电化学现象、修饰电极、现代电子转移理论、扫描探针方法、液相色谱电化学联用方法(LCEC)、阻抗谱学、现代形式的脉冲伏安法和各种谱学电化学技术。

该书系统地论述了电化学的基本原理和各种电化学技术方法原理,适用于大学化学系高年级学生和研究生作为教材,也适用于非化学专业人员,例如涉及到采用各种电化学技术进行研究的领域——材料科学、环境科学和生命科学等,是从事电化学及电分析化学领域研究和应用的必备书。

该书获得化学工业出版社国外优秀科技著作出版专项基金资助,在翻译的过程中得到了汪尔康院士、陈洪渊院士、查全性院士以及董绍俊先生的大力支持和关怀,特别是汪尔康院士在百忙中为该书题写序言。

该书 16 开,571 页,114 万字,定价 80.00 元。详情可登录化学工业出版社网站查询(www.cip.com.cn)。