

· 监测技术 ·

# 气相色谱-高分辨双聚焦磁质谱测定水中超痕量多氯萘

王荟 穆肃 章勇 张蓓蓓 胡冠九

(江苏省环境监测中心,江苏 南京 210036)

**摘要:** 采用固相萃取法处理水样,气相色谱-高分辨双聚焦磁质谱法测定水中超痕量多氯萘,同位素内标法定量,并对样品前处理条件和仪器条件进行优化。试验表明:方法在0.500 ng/L~500 ng/L范围内线性良好;当取样体积为1 L时,方法检出限为0.005 ng/L~0.01 ng/L;对实际水样进行2个质量浓度水平的加标回收试验,平行测定6次的RSD为2.7%~8.7%,回收率为70.2%~110%。方法适用性试验表明,水样中复杂的基质对测定无影响。

**关键词:** 多氯萘;固相萃取;气相色谱-高分辨双聚焦磁质谱法;水质

中图分类号:O657.63 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2014)03-0038-03

## Determination for Ultra-trace PCNs in Water by Gas Chromatography-Double-focusing High-resolution Mass Spectrometry

WANG Hui, MU Su, ZHANG Yong, ZHANG Bei-bei, HU Guan-jiu

(Jiangsu Province Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

**Abstract:** A method for ultra-trace PCNs in water was established by solid-phase extraction-gas chromatography-double-focusing high-resolution mass spectrometry. The influencing factors were discussed such as solid-phase extraction solvent, solid phase extraction column and electron bombardment energy. The good linearity of the method was obtained from 0.500 ng/L to 500 ng/L, detection limits of the method from 0.005 ng/L to 0.01 ng/L at 1 L sample, recoveries of matrix samples from 70.2% to 110%, RSD from 2.7% to 8.7%. This method has high selectivity, high sensitivity and high precision, which can monitor PCNs in complex matrices perfectly.

**Key words:** PCNs; Solid phase extract; Gas chromatography-double-focusing high-resolution magnetic mass; Water quality

多氯萘(简称PCNs)是一类基于萘环上的氢原子被氯原子所取代的化合物的总称,化学通式为 $C_{10}H_nCl_{8-n}$ 。PCNs具有潜在胚胎、肝脏、免疫、致畸等毒性和皮肤损害性,是高度可疑致癌物。环境介质中PCNs含量较低。污泥中PCNs在1.48 ng/g~28.2 ng/g之间(干重)<sup>[1]</sup>,沉积物样品中PCNs在0.13 ng/g~350 ng/g之间<sup>[2-3]</sup>。受仪器条件限制,水中PCNs的研究进程缓慢,国内鲜有报道,国外检出限一般在0.5 ng/L~79.1 μg/L之间<sup>[4-8]</sup>,分析方法多为低分辨质谱和气相色谱(ECD)法,通过增加样品体积来降低样品的检出限。今采用固相萃取法提取水中PCNs,用气相色谱-高分辨双聚焦磁质谱测定,该方法灵敏度高,定性、定量性能好,适用于水中超痕量PCNs的检测。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Trace GC/DFS 气相色谱/高分辨双聚焦磁质谱仪, Thermo Fisher 公司; AQUA Trace ASPE 799 型自动固相萃取仪, 岛津技术公司; Laborota 4003 型旋转蒸发仪, Heidolph 公司。

5.00 mg/L PCNs 混合标准储备液(含有1-氯萘、2,5-二氯萘、1,2,3-三氯萘、1,2,3,4-四氯萘、1,2,3,5,7-五氯萘、1,2,3,4,6,7-六氯萘、

收稿日期:2013-08-22;修订日期:2014-03-10

基金项目:“高关注新型 POPs 监测方法与 POPs 监测新技术研发”基金资助项目(201209016)

作者简介:王荟(1976—),女,江苏宿迁人,高级工程师,研究生,主要从事环境中有机污染物监测与分析研究。

1,2,3,4,5,6,7-七氯萘和八氯萘) Supelco 公司; 1.00 mg/L  $^{13}\text{C}$ -PCNs 同位素内标(含有 1,2,3,4-四氯萘- $^{13}\text{C}$ 、1,3,5,7-四氯萘- $^{13}\text{C}$ 、1,2,3,5,7-五氯萘- $^{13}\text{C}$ 、1,2,3,5,6,7-六氯萘- $^{13}\text{C}$ 、1,2,3,4,5,6,7-七氯萘- $^{13}\text{C}$ 、八氯萘- $^{13}\text{C}$ ) ,美国 CIL 公司; 正己烷、甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷(色谱纯) ,Tedia 公司。

### 1.2 仪器条件

气相色谱条件: 进样口温度 280  $^{\circ}\text{C}$  ,不分流进样,在 0.75 min 时打开分流,分流流量为 60 mL/min; 柱流量 1.0 mL/min(恒流); 柱温 40  $^{\circ}\text{C}$  ,以 35  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 280  $^{\circ}\text{C}$  ,保持 5 min;

质谱条件: 分辨率 $\geq 10\,000$ (5% 峰高); 电离方式为电子轰击( $\text{EI}^+$ ) ,电子能量为 45 eV; 离子源温度 270  $^{\circ}\text{C}$  ,目标化合物的选择离子( $m/z$ ) 见表 1。

表 1 不同化合物的选择离子( $m/z$ )

Table 1 Select ions of different compounds( $m/z$ )

化合物	定量离子	特征离子
一氯萘	162.023 1	164.020 1
二氯萘	195.984 1	197.981 1
三氯萘	229.945 1	231.942 2
四氯萘	263.906 2	265.903 2
五氯萘	299.864 2	301.861 3
六氯萘	333.825 3	335.822 3
七氯萘	367.786 3	369.783 3
八氯萘	403.744 4	401.747 3

### 1.3 样品制备

依次用己烷-乙酸乙酯混合溶剂(体积比为 1:1)、甲醇、纯水各 9 mL 活化  $\text{C}_{18}$ -E 固相萃取小柱,每次淋洗后将小柱抽至近干,保证柱头浸润。量取 1 L 水样,加入 5  $\mu\text{L}$  同位素内标,混匀后以 10 mL/min 的流量通过小柱,用氮气吹扫至小柱干燥。再用 10 mL 己烷-乙酸乙酯混合溶剂淋洗小柱,接收淋出液,浓缩后定容至 1 mL 待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 洗脱溶剂的选择

分别选用己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、己烷-乙酸乙酯(体积比为 1:1)、二氯甲烷-乙酸乙酯(体积比为 1:1) 作洗脱溶剂,进行空白加标回收试验。结果表明,乙酸乙酯、己烷-乙酸乙酯混合溶剂、二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶剂作为洗脱剂得到的回收率较高。由于乙酸乙酯和二氯甲烷-乙

酸乙酯混合溶剂萃取得到的杂质较多,故选择己烷-乙酸乙酯混合溶剂(体积比为 1:1) 作为洗脱剂。

### 2.2 SPE 小柱的选择

对市售同样规格(500 mg/6 mL)的  $\text{C}_8$ 、 $\text{C}_{18}$ 、 $\text{C}_{18}$ -E、HLB 等多种萃取小柱做空白加标试验,结果  $\text{C}_{18}$ -E 和 HLB 萃取柱均能满足分析要求。

究其原因,低氯代 PCNs 具有一定的极性,  $\text{C}_{18}$ -E 柱通过尾部封端处理技术,减少了无键合自由基的影响,一定程度上保证了回收率。HLB 是聚苯乙烯/二乙烯苯键和吡咯烷酮,兼备反相保留和亲水性双重能力,对大多数有机物都有较高的回收率。

### 2.3 电子轰击能量的选择

高分辨双聚焦磁质谱分析 PCNs,主要依据精确分子量及保留时间定性。PCNs 结构较稳定,选取的离子均为母离子,分别在 35 eV、45 eV、50 eV、55 eV、70 eV 电子轰击能量下试验,结果见图 1(a)(b)(c)(d)(e)。

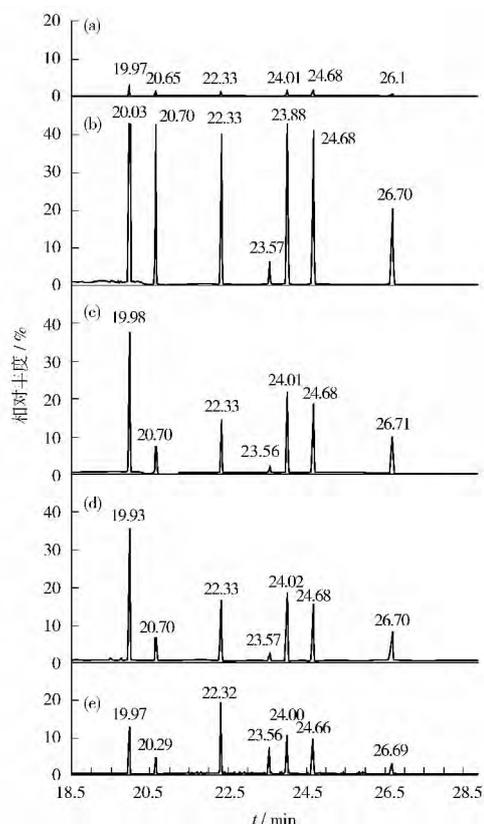


图 1 不同轰击能量下标准溶液(1.00  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 质谱峰  
Fig. 1 High resolution mass spectrum of standard solution by different electron bombardment energy

由图 1 可知,当电子轰击能量为 35 eV 时,离

子化效率低,使得 PCNs 分子离子峰强度低;当电子轰击能量为 50 eV 时,分子离子峰裂解增强,导致分子离子峰强度也不高。试验表明:适当降低电子轰击能量,可获得更大丰度的分子离子峰,故选择电子轰击能量 45 eV,既能保证 PCNs 的离子化效率,又能减少分子离子的裂解,使分子离子的丰度最高。

#### 2.4 校准曲线与方法检出限

配制 PCNs 质量浓度为 0.500 ng/L ~ 500 ng/L 的标准系列,并用上述方法测定,以质量浓度为横坐标,定量离子峰面积为纵坐标,绘制校准曲线,结果见表 2。PCNs 标准溶液(1.00 μg/L)质谱峰见图 2。试验表明,各目标化合物在上述范围内线性关系良好。

依据 PCNs 的仪器响应情况,连续测定 7 个接近检出限质量浓度的空白加标样(0.100 ng/L)得到测定结果的标准偏差  $s$ 。按照  $MDL = s \times t_{(n-1, 0.99)}$  计算方法检出限,其中  $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ,结果见表 2。

表 2 回归方程与方法检出限

Table 2 Linear equations and the method detection limit of PCNs

化合物	回归方程	相关系数 $r$	方法检出限 $\rho/(ng \cdot L^{-1})$
2-氯萘	$Y = 5.68X$	0.998 3	0.01
1,5-二氯萘	$Y = 5.19X$	0.998 9	0.01
1,2,3-三氯萘	$Y = 4.60X$	0.999 1	0.01
1,2,3,5-四氯萘	$Y = 3.92X$	0.999 4	0.005
1,2,3,5,7-五氯萘	$Y = 2.53X$	0.999 4	0.005
1,2,3,4,6,7-六氯萘	$Y = 1.97X$	0.999 6	0.01
1,2,3,4,5,6,7-七氯萘	$Y = 1.78X$	0.999 1	0.01
八氯萘	$Y = 1.64X$	0.999 3	0.005

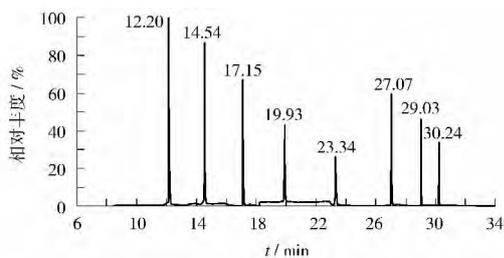


图 2 PCNs 标准溶液(1.00 μg/L)质谱峰

Fig. 2 High resolution mass spectrum of 1.00 μg/L PCNs standard solution

#### 2.5 精密度与准确度

对某企业 2 份实际水样进行加标回收试验,加标量分别为 1.00 ng/L 和 20.0 ng/L,按上述方法各平行测定 6 次。测定结果的 RSD 分别为 3.8% ~ 8.7% 和 2.7% ~ 6.7%,回收率分别为 70.2% ~ 104% 和 71.5% ~ 110%,说明该方法精密度与准确度良好。试验表明 8 种不同氯代 PCNs 中,低氯代 PCNs 测定的偏差大、回收率低。

#### 2.6 方法适用性试验

采用上述方法对江苏某企业废水和浙江台州电子拆卸地废水样品分别进行 3 次平行测定。样品提取液颜色较深,前者呈黄褐色,后者呈绿褐色。虽然样品基质复杂,但其高分辨质谱图基线平稳且峰形较好,不受影响。结果,江苏某企业的废水未检出,而台州电子拆卸地的废水中检出了 PCN-42、PCN-52、PCN-66、PCN-73、PCN-75,质量浓度在 0.01 ng/L ~ 0.5 ng/L 之间,3 次平行测定的相对偏差均 < 15%。

### 3 结语

采用己烷-乙酸乙酯混合溶剂为萃取溶剂,水样经固相萃取、浓缩、定容后,提取液用气相色谱-高分辨双聚焦磁质谱分析,同位素内标法定量。该方法定性、定量准确,灵敏度高,抗干扰能力强,也适用于复杂基体中超痕量 PCNs 检测。

#### [参考文献]

- [1] 王学彤,贾金盼,李元成,等. 电子废物拆解区河流沉积物中多氯萘的污染水平、分布特征及来源[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12): 2707-2713.
- [2] 郭丽,张兵,肖珂,等. 城市污水处理厂污泥中多氯萘的污染水平与分布特征[J]. 科学通报, 2008, 53(2): 153-158.
- [3] HORII Y, FALANDYSZ J, HANARI N et al. Concentrations and fluxes of chloronaphthalenes in sediment from Lake Kitaura in Japan in past 15 centuries[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2004, 39(3): 587-609.
- [4] 郭丽,巴特,郑明辉. 多氯萘的研究[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 377-388.
- [5] 李晔. 气相色谱法测定工作场所空气中氯萘[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(1): 94-96.
- [6] 王琰,李军,刘向,等. 广东东江流域多氯萘的大气沉降研究[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 20-25.
- [7] LEE R G M, THOMAS G O, JONES K C. A detailed study of factors controlling atmospheric concentrations of PCNs[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(13): 4729-4738.
- [8] 卢益,郭志顺,孙静,等. 三重四极杆质谱技术测定固体废物中多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(4): 48-51.