

高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定废气提取液样品中17种二噁英

王 申 赛默飞世尔科技(中国)有限公司

张 清 刘绿叶 实朴检测技术(上海)股份有限公司

关键词

高分辨双聚焦磁质谱 废气提取液样品 二噁英

引言

本文使用高分辨双聚焦磁式质谱仪DFS (德国, 不莱梅), TR-DIOXIN-5MS对废气提取液样品中17种二噁英的含量的检测方法进行了气相色谱质谱方法开发及条件优化。二噁英同系物共210种, 我们选择17个二噁英单体进行双柱保留时间定性, 和同位素稀释法二级内标法定量。净化方式选择多层硅胶柱净化。色谱柱选择: TR-DIOXIN-5MS 60*0.25mm*0.25um, 固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷, RH12-60m*0.25mmID, 进样方式采用不分流进样, 质谱分辨率R 10000 (10% 峰谷定义)。实验表明: 在高分辨双聚焦磁质谱分辨率R 10000的情况下, 废气提取液样品的干扰还是比较严重, 同时要在色谱分离进行科学的选择和优化, 才能避免不同样品带来的基质干扰, 做到准确定性定量。优化后的色谱质谱方法完全适合废气样品中的二噁英的分析, 结合同位素的二级内标法, 经过标准参考物质的验证, 能够带来准确的样品数据和低含量二噁英的准确检出。

本文主要针对废气样品提取液中若干共流出和干扰样品, 使用不同极性色谱柱进行分离, 不同单体的定量结果有较大差异。TR-DIOXIN-5MS和RH-12MS对二噁英标准品各单体都有很好的分离度, 实际废气样品的分析中, TR-DIOXIN-5MS可能存在无法分离1,2,3,7,8,9-HxCDF与干扰物, 从而造成定量结果偏高的情况, RH-12MS可能存在对2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF这3种单体与干扰物无法分离而造成定量结果偏高的情况, 对1,2,3,7,8-PeCDD与干扰物的分离效果较差从而影响定量结果的准确性。如果需要对1,2,3,7,8,9-HxCDF进行更精准定量, 则需要用RH-12MS来进行确认。

二噁英简介

二噁英通常指具有相似结构和理化特性的一组多氯取代的平面芳烃类化合物, 属氯代含氧三环芳烃类化合物, 包括75种多氯代二苯并-对-二噁英 (polychlorodibenzo-p-dioxins, PCDDs) 和135种多氯代二苯并呋喃 (polychloro-dibenzofurans, PCDFS), 缩写为PCDD/Fs或dioxin。研究最为充分的有毒二噁英为2位、3位、7位、8位被氯原子取代的17种同系物异构体单体 (congenor), 其中, 2, 3, 7, 8-四氯二苯并-对-二噁英 (2, 3, 7, 8-TCDD) 是目前所有已知化合物中毒性最强的二噁英单体 (经口LD50仅为0.6µg/kg), 且还有极强的致癌性 (致大鼠肝癌剂量10pg/g) 和极低剂量的环境内分泌干扰作用在内的多种毒性作用。这类物质既非人为生产、又无任何用途, 而是燃烧和各种工业生产的副产物。目前, 由于木材防腐和防止血吸虫使用氯酚类造成的蒸发、焚烧工业的排放、落叶剂的使用、杀虫剂的制备、纸张的漂白和汽车尾气的排放等是环境中二噁英的主要来源。

1 实验部分

1.1 仪器/耗材

高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪: Thermo Scientific DFS包括:

-TriPlus RSH 自动进样器;

-TRACE 1310 气相色谱;



色谱柱：TR-DIOXIN-5MS 60*0.25mm*0.25um，固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷（PN 26AF154P）

RH-12MS 60m*0.25mmID

1.2 试剂与标准品

硅胶：Silica gel 60目（0.063-0.100mm），

硅藻土：Thermo scientific，P/N 062819

活性炭：80-100目，Carbopack™ C，

分散剂：Celite 545，

丙酮：农残级；正己烷：农残级；壬烷：农残级；二氯甲烷：农残级；甲苯：农残级

无水硫酸钠：优级纯；浓硫酸：优级纯；氢氧化钠：优级纯。

全氟代煤油（PFK）：纯度98%，低沸点

废气样品：第八次CNEAC环境二噁英实验室测量比对样品-废气提取液

标准品：EPA 23 CS Wellington, 1套（5瓶）；EPA 23 IS Wellington, 1.2ml EPA 23 AS Wellington, 1.2ml；EPA 23 RS Wellington

工作曲线：EPA 23 CS 系列的CS1-CS5上机测试，每个浓度重复3次测定，通过TargetQuan数据处理软件处理，得到5点的RRF曲线。

1.3 样品前处理

净化：净化柱规格硅胶柱为（自上而下）：3g无水硫酸钠：2g中硅：12g硫酸硅胶（44%）：1g中硅：4g氢氧化钠碱硅（33%）：1g中硅：3g无水硫酸钠，75ml正己烷预淋洗，取废气提取液取1/4，加入净化标准品EPA 23 IS和 EPA 23 AS，平衡30min，转至净化柱，100ml正己烷洗脱，收集洗脱液旋蒸浓缩至2ml。

活性炭柱：1.5g活性炭（质量比18%），上下层各装1cm无水硫酸钠。先用20ml甲苯预淋洗色谱柱，再用20ml正己烷预淋洗。洗脱条件为80ml甲苯洗脱PCDDs/PCDFs。收集洗脱液旋蒸浓缩至2ml。

氮吹加标：2ml浓缩液氮吹转移至全回收进样小瓶，加入上机标EPA 23 RS，壬烷定容至20ul。

1.4 仪器条件

气相色谱程序升温：

TR-DIOXIN-5MS：140℃保持1min，以20℃/min升至200℃保持1min,以5℃/min升至220℃保持16min,以5℃/min升至235℃保持7min,以5℃/min升至310℃保持10min（HJ77.2-2008）。

RH-12MS：130℃保持1min，以15℃/min升至210℃,以3℃/min升至310℃，以5℃/min升至320℃保持13min。

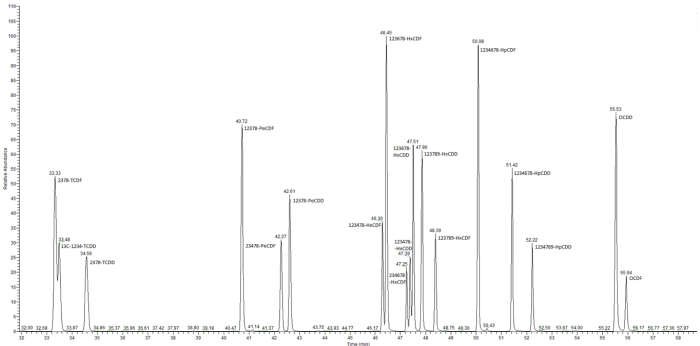
进样方式：不分流进样；进样口温度：270℃；进样量：1.0μL；

载气：高纯氦气，流量：1.0ml/min；传输线温度：290℃。

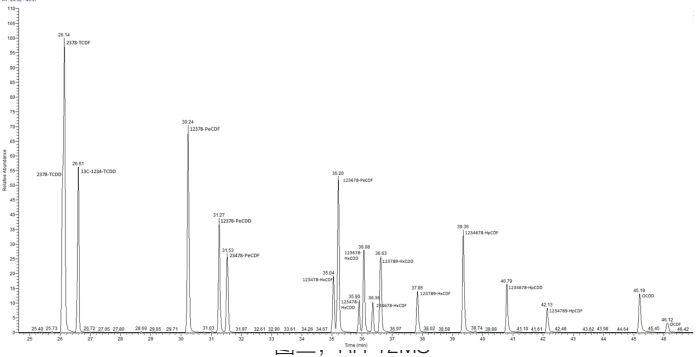
质谱条件：离子源温度：270℃；电子能量45eV；数据采集方式：选择多离子监测模式扫描（MID；动态分辨率≥10000）。

2 结果与讨论

2.1 标准品TIC图



图一，TR-DIOXIN-5MS



2.2 仪器检出限

2.2.1 TR-DIOXIN-5MS仪器检出限

同类物	平行样品编号(ng/ml)						标准偏差	检出限
	CS1-1	CS1-2	CS1-3	CS1-4	CS1-5	CS1-6	S	3S
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.49	0.51	0.5	0.5	0.51	0.5	0.008	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2.5	2.51	2.5	2.49	2.53	2.5	0.014	0.04
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2.46	2.52	2.47	2.52	2.52	2.48	0.028	0.08
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2.51	2.5	2.43	2.44	2.51	2.51	0.038	0.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2.48	2.49	2.48	2.5	2.53	2.5	0.019	0.06
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2.55	2.45	2.5	2.52	2.5	2.52	0.033	0.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.54	2.52	2.42	2.51	2.53	2.49	0.044	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2.49	2.53	2.48	2.48	2.47	2.48	0.021	0.06
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2.5	2.53	2.5	2.51	2.45	2.49	0.027	0.08
O ₈ CDF	4.81	4.81	4.98	4.77	4.86	4.98	0.091	0.3
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.48	0.48	0.5	0.48	0.49	0.5	0.010	0.03
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.47	2.51	2.52	2.54	2.49	2.47	0.028	0.08
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.45	2.52	2.43	2.49	2.53	2.48	0.039	0.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.51	2.47	2.52	2.44	2.54	2.48	0.037	0.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.53	2.48	2.5	2.6	2.6	2.48	0.056	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.46	2.58	2.5	2.55	2.53	2.5	0.042	0.1
O ₈ CDD	5.16	5.02	5.01	5.02	5.02	5.01	0.059	0.2

2.2.2 RH-12MS仪器检出限

同类物	平行样品编号 (ng/ml)							标准偏差	检出限
	CS1-1	CS1-2	CS1-3	CS1-4	CS1-5	CS1-6	CS1-7	S	3S
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.51	0.51	0.5	0.52	0.51	0.51	0.51	0.0058	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2.53	2.57	2.59	2.58	2.53	2.56	2.5	0.032	0.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2.54	2.47	2.51	2.5	2.41	2.5	2.49	0.085	0.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2.61	2.57	2.58	2.56	2.61	2.56	2.58	0.021	0.06
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2.68	2.62	2.6	2.58	2.66	2.6	2.61	0.036	0.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2.21	2.21	2.23	2.21	2.21	2.2	2.23	0.011	0.03
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.68	2.65	2.62	2.55	2.62	2.58	2.66	0.046	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2.51	2.48	2.58	2.52	2.54	2.54	2.5	0.033	0.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2.54	2.41	2.45	2.41	2.45	2.42	2.4	0.048	0.1
O ₈ CDF	5.23	5.22	5.01	5.04	5.04	5.02	4.96	0.11	0.3
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.5	0.52	0.52	0.5	0.5	0.53	0.52	0.013	0.04
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.52	2.49	2.51	2.53	2.55	2.53	2.52	0.019	0.06
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.55	2.53	2.49	2.58	2.56	2.49	2.56	0.035	0.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.51	2.59	2.56	2.59	2.61	2.66	2.67	0.056	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.51	2.59	2.56	2.62	2.61	2.66	2.67	0.056	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.58	2.53	2.51	2.54	2.53	2.48	2.5	0.032	0.1
O ₈ CDD	5.46	5.02	5.05	5.09	5.06	5.04	5.16	0.15	0.5

2.3 校准曲线

TR-DIOXIN-5MS与RH-12MS分析17种二噁英，每个浓度平行测定3次，相对响应因子的相对标准偏差（RSD%）均<20%。

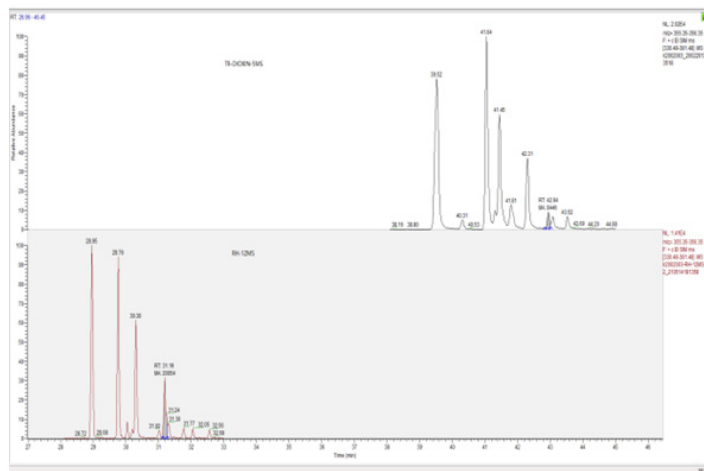
2.4 样品分析及结论

实验对国内能力验证-废气提取液样品进行分析，两根柱子对同一提取液样品的分析结果见下表：

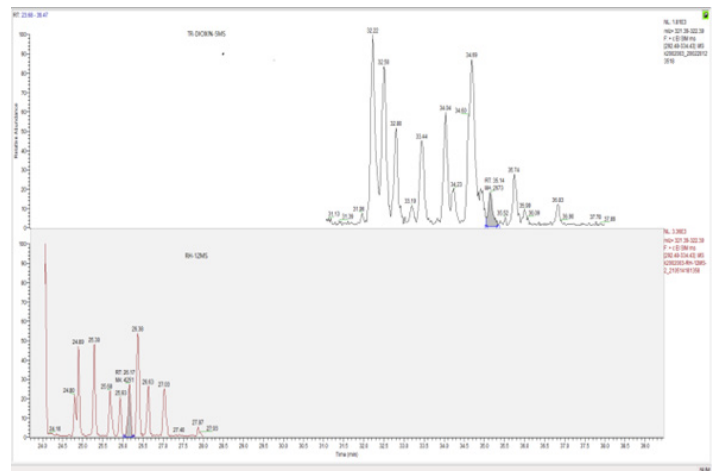
样品编号 单体名称	能力验证参考值(pg/ml)			TR-Dioxin-5MS (pg/ml)	RH-12ms (pg/ml)
	mean	Q1	Q3		
2378-TCDF	38.53	35.93	43.28	42.8	37.48
12378-PeCDF	67.96	62.38	72.68	66.28	68
23478-PeCDF	188.56	165.95	205.61	186.16	168.56
123478-HxCDF	135.45	126.82	140.53	131.36	135.4
123678-HxCDF	160.95	151.51	167.49	163.44	407.44
234678-HxCDF	263.8	254.12	284.23	260.72	273.92
1,2,3,7,8,9-HxCDF	56.75	23.69	87.63	70.56	21.36
1234678-HpCDF	392.47	376.4	404.48	390.2	380.52
1234789-HpCDF	56.05	50.5	61.48	51.6	52.4
OCDF	108.94	95.75	119.32	119	102.56
2378-TCDD	4.09	3.38	4.72	4.04	15.84
12378-PeCDD	27.41	25.47	29.54	25.92	35.56
123478-HxCDD	31.77	30.03	35.31	34.28	51.2
123678-HxCDD	90.39	80.56	93.9	87.6	88.76
123789-HxCDD	58.93	54.03	62.53	59.96	57.6
1234678-HpCDD	620.85	599.53	648.3	609.28	603.96
OCDD	978.55	935.1	1003.92	979.64	957.84

注：Q1为四分之一分位值；Q3为四分之三分位值。

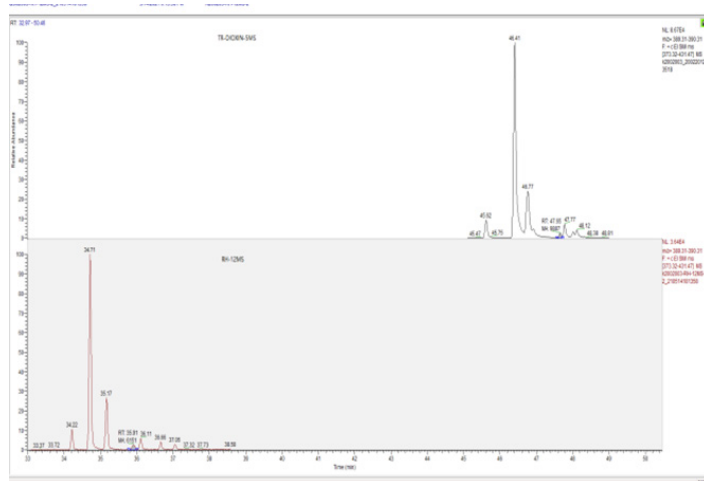
2.5 两根柱子对部分二噁英单体的分离



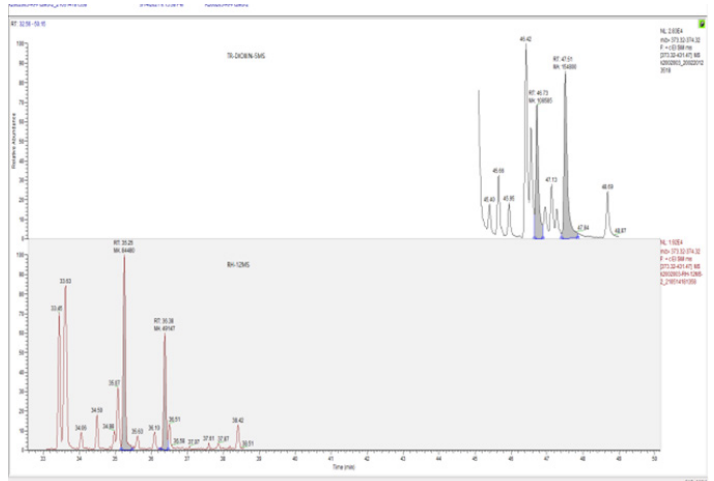
2,3,7,8-TCDD分离效果图



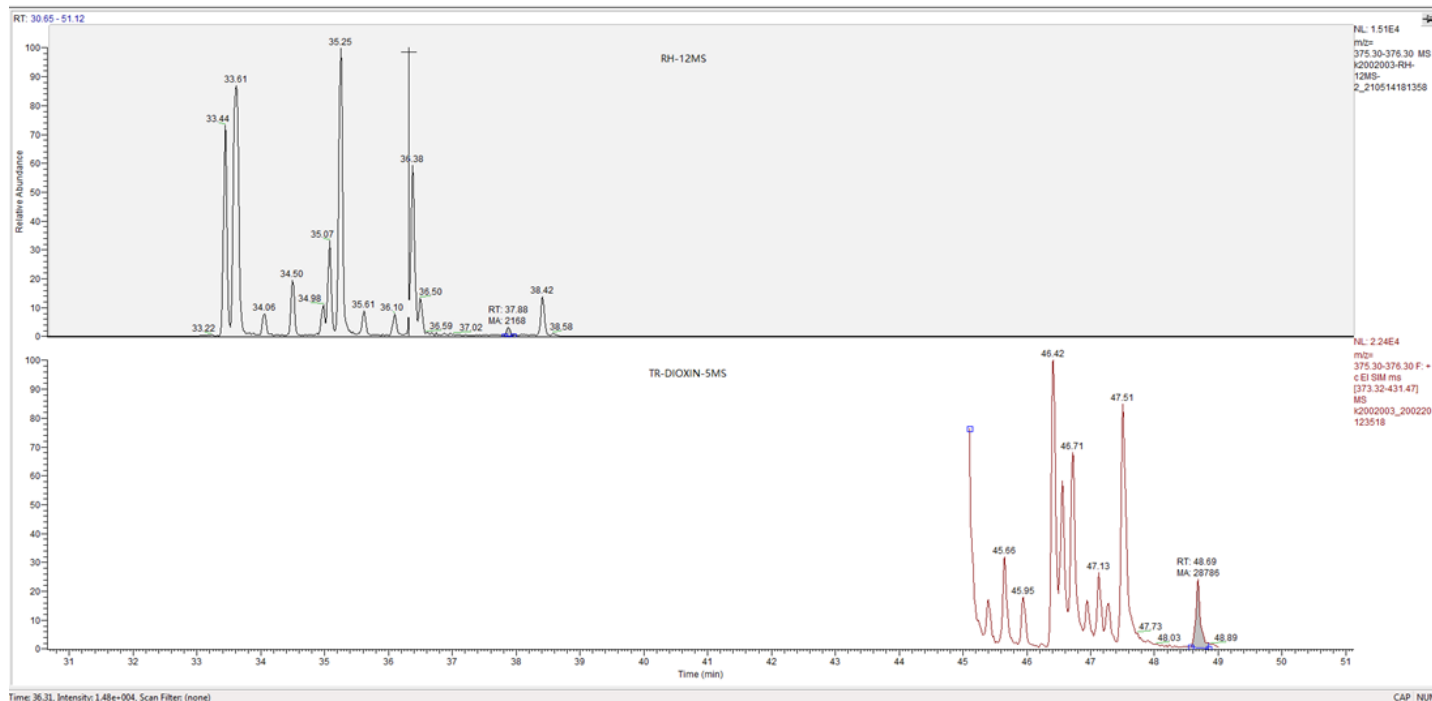
1,2,3,7,8-PeCDD分离效果图



1,2,3,4,7,8-HxCDD分离效果图



1,2,3,6,7,8-HxCDF-2,3,4,6,7,8-HxCDF分离效果图



2.2 讨论

2.2.1 仪器检出限

TR-DIOXIN-5MS与RH-12MS对EPA 23 CS1进行6-7次平行测定，计算17种目标物的仪器检出限，结果显示：四氯~五氯代二噁英类均 ≤ 0.1 pg，六氯~七氯代二噁英类均 ≤ 0.2 pg，八氯代二噁英类均 ≤ 0.5 pg，满足HJ 77.2-2008仪器检出限要求。

2.2.2 校准曲线

采用EPA 23校准曲线系列，TR-DIOXIN-5MS与RH-12MS表现一致，对目标物及内标物的相对响应因子均 $< 20\%$ ，除1,2,3,7,8,9-HxCDF及其内标的RSD在10%-16%之间，其他均 $< 10\%$ ，

2.2.3 能力验证-废气提取液样品结果分析

废气提取液的分析结果显示，对于1,2,3,7,8,9-HxCDF单体，RH-12MS的定量结果小于TR-DIOXIN-5MS的定量结果，可能原因是该目标物存在干扰物在TR-DIOXIN-5MS上未分离，而RH-12MS对2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF的定量结果要高于TR-DIOXIN-5MS。

2.2.4 分离情况

由分离情况图可以看出，TR-DIOXIN-5MS和RH-12MS对二噁英标准品各单体都有很好的分离度，实际废气样品的分析中，TR-DIOXIN-5MS可能存在无法分离1,2,3,7,8,9-HxCDF与干扰物，从而造成定量结果偏高的情况，RH-12MS可能存在对2,3,7,8-TCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF这三种单体与干扰物无法分离从而造成定量结果偏高的情况，对1,2,3,7,8-PeCDD与干扰物的分离效果较差从而影响定量结果的准确性。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
SCIENTIFIC