

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.03.014

磁固相萃取—热脱附—气相色谱—串联质谱 检测水中 7 种多氯联苯

Determination of 7 kinds of polychlorinated biphenyls in water by magnetic solid phase extraction/thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry

付善良^{1,2} 张帆^{2,3} 陆静^{1,2}

FU Shan-liang^{1,2} ZHANG Fan^{2,3} LU Jing^{1,2}

陈练^{1,2} 成婧^{1,2} 朱绍华^{1,2}

CHEN Lian^{1,2} CHENG Jing^{1,2} ZHU Shao-hua^{1,2}

(1. 长沙海关技术中心, 湖南 长沙 410004; 2. 湖南省检验检疫科学研究院, 湖南 长沙 410004;

3. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004)

(1. Technology Center of Changsha Customs, Changsha, Hunan 410004, China; 2. Hunan Academy of Inspection and Quarantine, Changsha, Hunan 410004, China; 3. Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:利用氧化石墨烯—四氧化三铁(Fe_3O_4 @GO)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 7 种指示性多氯联苯(PCBs)的方法。优化了 Fe_3O_4 @GO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。在最优条件下,7 种 PCBs 在 2~100 ng/L 内呈良好线性关系,线性相关系数(r)>0.98。检测限($S/N=3$)和定量限($S/N=10$)分别为 0.18~0.40, 0.57~1.32 ng/L。平均回收率为 85.9%~106.2%,相对标准偏差(RSD)为 4.0%~13.1%。该方法可用于水样中痕量 PCBs 污染的快速监测。

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;多氯联苯

Abstract: Magnetic solid phase extraction (MSPE) based on Fe_3O_4 -grafted graphene oxide (Fe_3O_4 @GO) 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 7 kinds of indicative polychlorinated biphenyls (PCBs) in water. The factors affecting the extraction efficiency, including amount of Fe_3O_4 @GO, extraction time and pH value of water sample, were investigated. Under the control of the optimized conditions, an excellent linearity was observed in the range of 2~100 ng/L for the 7 kinds of PCBs, with the correlation coefficients (r) > 0.98. The detection limits ($S/N=3$) and the quantitation limits ($S/N=10$) were 0.18~0.40 ng/L and 0.57~1.32 ng/L, respectively. The mean recoveries at 2 spiked levels ranged from 85.9% to 106.2% with relative standard deviations (RSD) of 4.0%~13.1%. The proposed method could be used in the monitoring of trace PCBs contaminants in water sample.

Keywords: magnetic solid phase extraction (MSPE); Fe_3O_4 -grafted graphene oxide (Fe_3O_4 @GO); thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry (TD-GC-MS/MS); polychlorinated biphenyls (PCBs)

基金项目:海关总署科技计划项目(编号:2017IK117);湖南省教育厅科技计划项目(编号:16C0020);“十三五”国家重点研发计划(编号:2017YFF0211001)

作者简介:付善良,男,长沙海关技术中心高级工程师,硕士。

通信作者:张帆(1985—),女,湖南省检验检疫科学技术研究院高级工程师,博士。E-mail: amily9281@163.com

收稿日期:2019-10-26

多氯联苯(PCBs)是一类半挥发性、持久性有机污染物(POPs)^[1],具有致癌、致畸、致突变及内分泌干扰等多种毒性效应^[2]。PCBs已在世界范围内被禁用,但因其 20 世纪曾被作为优质工业添加剂大量应用于石油产品、塑料、农药加工等行业^[3],并且具有热稳定性

和化学稳定性,难以生物降解,目前仍广泛存在于环境中^[4-5]。

目前,PCBs 的检测方法主要有气相色谱法^[6-7]和质谱联用法^[8-10]。由于 PCBs 不溶于水,在水环境中以痕量水平存在,检测时需进行预富集处理。传统的液液萃取(LLE)富集方法^[7,10]需使用较大体积的有毒有机溶剂,对检测人员的健康和公共环境不利。柱管式固相萃取(SPE)^[9]是一种常用、高效的富集手段,较 LLE 大大减少了溶剂的使用量,但萃取过程需消耗较长的时间。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)^[11-17]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,因此样品处理操作简单。

试验拟以氧化石墨烯/四氧化三铁磁纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$)为磁固相萃取吸附剂,用于水样中 7 种指示性 PCBs 的快速、高效的预富集,结合在线热脱附—气相色谱—串联质谱技术,建立一种几乎零有机溶剂使用、简单、快速、准确、灵敏的检测方法,并用于实际样品的检测,旨在为环境水及生活饮用水中指示性多氯联苯的检测与监控提供快捷的检测方法。

1 试验部分

1.1 仪器、试剂与材料

气相色谱—三重四极杆串联质谱仪:Shimadzu GC-MS TQ 8040 型,日本岛津公司;

热脱附系统:Shimadzu TD-20 型,日本岛津公司;

7 种多氯联苯混标(包括 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180):每个组分浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,溶剂为正己烷,美国 Restek 公司;

丙酮、甲苯:HPLC 级,使用前重蒸,美国 Tedia 公司;

盐酸、氢氧化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

试验用水为 Milli-Q 超纯水,美国 Millipore 公司;

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 磁性粒子:XF018,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,上海安培磁业有限公司;

试验用样品分别为实验室的自来水、某超市的瓶装矿泉水和某人工湖的湖水。

1.2 标准溶液的配制

将 7 种多氯联苯混合标准溶液用丙酮稀释至适当浓度。

1.3 试验方法

1.3.1 磁固相萃取—热脱附分析 磁固相萃取—热脱附分析过程如图 1 所示。取 50 mL 待测水样于 125 mL 锥形瓶中,调节样品 pH 为 3~7,加入 10 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 磁性粒子,振摇 15 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 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 TD-GC-MS/MS 分析。

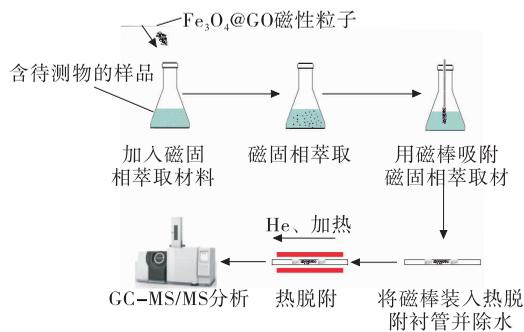


图 1 磁固相萃取—热脱附分析流程

Figure 1 The process of MSPE-TD-GC-MS/MS

1.3.2 仪器条件 热脱附温度 340 $^{\circ}\text{C}$;热脱附时间 8 min;热脱附气(He);流速 60 mL/min;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 条件为 DB-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);程序升温:初温 90 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;载气为 He,纯度 $\geq 99.999\%$,流速 1 mL/min;质谱接口温度 300 $^{\circ}\text{C}$;离子源为电子轰击源(EI),温度 230 $^{\circ}\text{C}$,电离能量为 70 eV;采集方式为多反应离子监测模式(MRM),母离子/子离子对及其碰撞能量见表 1。

1.3.3 热脱附条件的优化 捕集阱聚焦温度 40 $^{\circ}\text{C}$;热脱附温度 340 $^{\circ}\text{C}$;热脱附时间 8 min;热脱附气流速 60 mL/min。

1.4 数据处理

使用 GCMS Solution 工作站对每个化合物的定量离子进行数据处理,峰面积外标法定量,保留时间和定性离子进行定性,然后计算样品含量、精密度、回收率数据。

2 结果与讨论

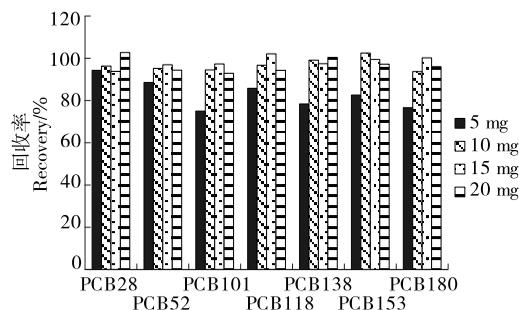
2.1 磁固相萃取条件优化

2.1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 磁固相萃取材料的用量 由图 2 可知,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 的用量为 10 mg 时,全部目标物的萃取效率达最高,继续增加吸附剂用量对萃取效率无明显影响。因此,选择 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 的用量为 10 mg。

表1 7种PCBs的保留时间、母离子/子离子对其碰撞能量

Table 1 Retention times, precursor ion/product ion pairs and collision energy

PCBs	Rt/min	母离子1(m/z)	子离子1(m/z)	碰撞能1/eV	母离子2(m/z)	子离子2(m/z)	碰撞能2/eV
PCB28	9.14	258	186	25	256	186	25
PCB52	9.65	292	222	25	290	220	25
PCB101	11.18	326	256	30	326	254	30
PCB118	12.49	326	256	30	326	254	30
PCB138	13.00	360	325	15	360	290	30
PCB153	13.68	362	290	25	360	290	25
PCB180	15.41	396	326	30	394	359	15

图2 Fe₃O₄@GO用量对回收率的影响Figure 2 Effect of the amount of Fe₃O₄@GO on the recoveries of PCBs

2.1.2 磁固相萃取时间 由图3可知,PCBs的回收率随萃取时间的增加而提高,当萃取时间为15 min时,回收率最大,继续增加萃取时间对回收率的影响不明显,说明所有组分在15 min内达到吸附平衡。因此,确定萃取时间为15 min。

2.1.3 pH值 由图4可知,当样品pH为3~7时,萃取回收率无明显差别,当pH为碱性时,萃取回收率略降低。这可能是由于Fe₃O₄@GO表面含氧官能团(如COOH基、OH基等)在碱性条件下更易被离子化,从而影响其及对PCBs的吸附。

根据优化结果,最终确定磁固相萃取的最佳条件为10 mg磁性萃取材料(Fe₃O₄@GO)、萃取15 min,样品pH为3~7。

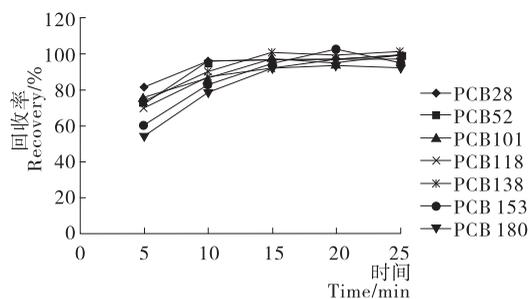


图3 萃取时间对回收率的影响

Figure 3 Effect of extraction time on the recoveries of PCBs

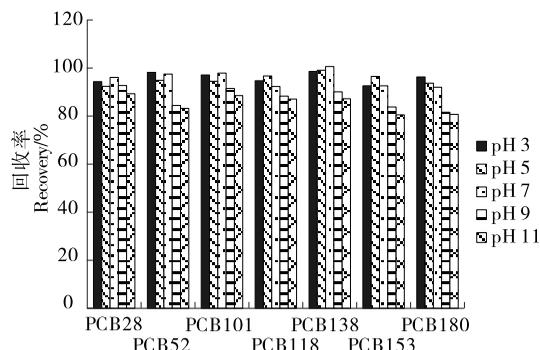


图4 pH值对回收率的影响

Figure 4 Effect of sample solution pH on the recoveries of PCBs

2.2 热脱附条件的优化

2.2.1 捕集阱聚焦温度 试验结果表明,当捕集阱聚焦温度为-10~40℃时,7种PCBs的响应无明显差别;当捕集阱聚焦温度>40℃时,7种PCBs的响应有不同程度的降低。因此,选择捕集阱聚焦温度为40℃。

2.2.2 热脱附温度 试验结果表明,7种PCBs的响应随热脱附温度的升高而增高。由于热脱附温度上限的限制(最高设置温度为350℃),试验未考察热脱附温度>340℃的情况,选择热脱附温度为340℃进行后续试验。

2.2.3 热脱附时间和热脱附气流速 试验结果表明,当热脱附时间为8 min,热脱附气流速为60 mL/min时,7种PCBs的响应达到最大值,继续延长热脱附时间和增大热脱附气流速,7种PCBs的响应无明显变化。因此,选择热脱附时间为8 min,热脱附气流速为60 mL/min。

2.3 方法的线性、检出限和定量限

根据优化的试验条件,对7种PCBs的线性范围、相关系数、检出限和定量限进行了考察,结果见表2。由表2可知,7种PCBs在2~100 ng/L浓度范围内具有较好的线性,其线性相关系数均>0.98。分别以3倍信噪比(S/N=3)和10倍信噪比(S/N=10)计算方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)为0.18~0.40,0.57~1.32 ng/L。

表 2 方法的线性范围、线性相关系数、检出限和定量限
Table 2 Linear ranges, linear correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation

PCBs	LR/ (ng · L ⁻¹)	r	LOD/ (ng · L ⁻¹)	LOQ/ (ng · L ⁻¹)
PCB28	2~100	0.999 1	0.18	0.57
PCB52	2~100	0.992 7	0.23	0.74
PCB101	2~100	0.983 8	0.29	0.97
PCB118	2~100	0.999 8	0.25	0.82
PCB138	2~100	0.998 3	0.32	1.05
PCB153	2~100	0.989 4	0.35	1.16
PCB180	2~100	0.998 5	0.40	1.32

2.4 实际样品检测及加标回收率和方法精密度的

采用试验方法分别分析了自来水、瓶装矿泉水和湖

水 3 种水样,所有样品均未检出 PCBs。对以上 3 种水样进行加标回收试验,7 种 PCBs 的加标水平分别为 2, 10 ng/L,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。由表 3 可知,试验方法的加标回收率为 85.9%~106.2%,精密密度为 4.0%~13.1%。

2.5 与传统萃取方法的比较

由表 4 可知,与传统 LLE 和 SPE 方法相比,试验方法具有以下显著优势:① 所需样品量更小;② 前处理耗时更短;③ 前处理无需使用任何有机溶剂,极大地保护了实验人员的健康和防止了环境污染,是一种绿色的前处理方法;④ 更低的检测限,却能获得满意的检测准确度和精密密度。此外,试验方法操作更简单,自动化程度更高,且可以多个样品批量化同时处理。

表 3 实际样品的检测结果及加标回收率和相对标准偏差

Table 3 Test results of actual samples, recoveries and relative standard deviation

PCBs	自来水/(ng · L ⁻¹)			矿泉水/(ng · L ⁻¹)			湖水/(ng · L ⁻¹)		
	0	2	10	0	2	10	0	2	10
PCB28	ND	105.1±4.8	92.6±9.5	ND	99.7±6.2	96.9±4.7	ND	94.1±4.5	97.1±4.0
PCB52	ND	95.6±8.8	92.3±6.2	ND	87.6±12.7	90.8±7.7	ND	101.6±12.2	93.4±8.6
PCB101	ND	89.4±9.2	90.3±4.9	ND	89.8±12.3	97.4±6.8	ND	106.1±11.1	102.0±6.7
PCB118	ND	104.6±10.2	92.2±12.5	ND	882.0±8.3	97.4±6.9	ND	105.0±10.8	90.1±11.2
PCB138	ND	97.8±10.6	106.2±7.8	ND	99.1±11.9	106.0±5.4	ND	100.4±4.6	106.2±7.7
PCB153	ND	86.6±12.8	96.9±7.1	ND	99.8±9.8	98.9±9.5	ND	86.1±8.7	90.8±13.0
PCB180	ND	102.7±12.6	95.4±7.5	ND	101.4±10.0	88.7±13.1	ND	85.9±9.3	104.5±12.9

表 4 与传统萃取方法的比较

Table 4 Comparison with traditional extraction methods

方法	样品量/mL	溶剂耗量/mL	前处理耗时/min	LODs/(ng · L ⁻¹)	回收率/%	RSDs/%
试验方法	50	0	0~20	0.18~0.40	85.9~106.2	4.0~13.1
LLE ^[18]	200	30	0~60	190.00~310.00	69.0~113.0	1.0~10.0
SPE ^[18]	200	65	0~60	20.00~50.00	75.0~128.0	1.0~7.0
LLE ^[19]	1000	186	0~60	1.40~2.20	77.1~110.0	1.1~11.0
SPE ^[19]	1000	47	0~80	1.60~2.20	73.7~84.7	3.4~17.0

3 结论

试验建立了一种用于水样中 7 种指示性 PCBs 分析的 MSPE-TD-GC-MS/MS 联用方法。该方法以 Fe₃O₄@GO 为 MSPE 吸附剂,在 15 min 内实现对水样中 PCBs 的富集,并在磁棒的辅助下,很容易地将富集了目标分析物的磁性萃取材料转移到热脱附吸附管中,进行 TD-GC-MS/MS 分离分析。由于试验方法利用热脱附将目标分析物解析导入 GC-MS/MS,几乎不使用有机溶剂,因而相较于常规 LLE、SPE 等方法能更好地保护试验人员的健康

和避免检测过程对环境的污染。试验结果表明,建立的 MSPE-TD-GC-MS/MS 联用方法是一种简单、快速、灵敏、准确、环保的检测方法,可用于水中痕量 PCBs 的监测,并有望将检测对象扩展到其他痕量有机污染物。但如何对磁性吸附材料进行有效的重复利用有待进一步研究。

参考文献

[1] 王亚韩,蔡亚岐,江桂斌,斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J].中国科学:化学,2010,40(2):

- 99-123.
- [2] 张聪恺. 土壤中多氯联苯对蚯蚓的生物有效性评价方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 1.
- [3] 陈寒玉. 多氯联苯类环境激素的实时定量免疫 PCR 检测方法研究[D]. 上海: 东华大学, 2009: 2.
- [4] 刘敏霞, 杨玉义, 李庆孝, 等. 中国近海海洋环境多氯联苯(PCBs)污染现状及影响因素[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3 309-3 015.
- [5] 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娴, 等. 珠江三角洲地区水体表层沉积物中多环芳烃的来源、迁移及生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2006(1): 17-24.
- [6] 杨沈丽. QuEChERS-气相色谱法测定水中7种指示性多氯联苯[J]. 化学工程师, 2019, 33(5): 40-43.
- [7] ZAATER M, TAHBOUB Y, QASRAWY S. Monitoring of polychlorinated biphenyls in surface water using liquid extraction, GC/MS, and GC/ECD [J]. Analytical Letters, 2005, 38(13): 2 231-2 345.
- [8] 王定森, 林国宝. 气相色谱—质谱法测试水质7种Aroclor系列多氯联苯的方法验证[J]. 广东化工, 2019, 46(15): 175-176.
- [9] 林华影, 阮国洪, 李一丹, 等. 三重四级杆气相色谱串联质谱法测定水中20种指示性多氯联苯[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(10): 1 167-1 171.
- [10] 邵建波, 代飞飞, 聂丹丹. 气相色谱/质谱法测定水中12种多氯联苯类化合物[J]. 中国城乡企业卫生, 2015, 30(5): 63-65.
- [11] ZHAO Yan-fang, WU Ri, YU Hao, et al. Magnetic solid-phase extraction of sulfonamide antibiotics in water and animal-derived food samples using core-shell magnetite and molybdenum disulfide nanocomposite adsorbent[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 610: 1-8.
- [12] 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, 42(3): 328-333.
- [13] 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.
- [14] MA Ji-ping, WU Ge-ge, LI Shuang, et al. Magnetic solid-phase extraction of heterocyclic pesticides in environmental water samples using metal-organic frameworks coupled to high performance liquid chromatography determination[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1 553: 57-66.
- [15] 张帆, 易艳梅, 张春霞, 等. MSPE-UPLC-MS/MS测定茶叶油中5种苯氧羧酸类除草剂残留[J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 61-65.
- [16] PASTOR-BELDA M, MAR N-SOLER L, CAMPILLO N, et al. Magnetic carbon nanotube composite for the preconcentration of parabens from water and urine samples using dispersive solid phase extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1 564: 102-109.
- [17] 胡碧清, 叶佳, 李倩莲, 等. 基于共价有机骨架-MSPE-HPLC-UV法测定多环芳烃[J]. 食品与机械, 2019, 35(11): 64-69, 197.
- [18] 中华人民共和国水利部. SL 497—2010 气相色谱法测定水中有机氯农药和多氯联苯类化合物[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2010: 1-14.
- [19] 环境保护部. HJ 715—2014 水质 多氯联苯的测定 气相色谱—质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社出版, 2014: 1-15.

信息窗

日本研究:多摄入膳食纤维可降低死亡风险

据日本《朝日新闻》网站报道,日本国立癌症研究中心的研究团队研究调查得出,经常摄入膳食纤维的人比不经常摄入膳食纤维的人的死亡风险低大约两成。研究认为,豆类、蔬菜等含有的膳食纤维有助于降低胆固醇、血压等,还能预防炎症。

该研究团队以45~74岁之间的日本男女共9万人左右为对象,对他们1995年至今大约16年8个月的饮食生活进行了跟踪调查。根据他们每天所吃的食物及频度,推算其膳食纤维的摄入量。研究团队以1d的摄入量为单位将调查对象分成了5组。

忽略年龄、是否吸烟、是否患有糖尿病等因素来

看,摄入量最多的小组比最少的小组每天多摄入10g,摄入量最多的小组的男性死亡风险降低了25%,女性减少了18%。研究指出,要想摄入10g的膳食纤维,需要吃120g煮大豆或者500g白菜。

调查膳食纤维的来源时发现,从大豆等豆类、白菜等蔬菜类、橘子等水果类中摄入的膳食纤维量多的人,其死亡风险也在降低。另一方面,从谷类中摄入的膳食纤维对于死亡风险的降低并无明显效果。分析认为,其原因可能是人们主食多食用精白米、乌冬面,而从谷物中摄入的膳食纤维少。

(来源: <http://news.foodmate.net>)