

超声萃取 - 气相色谱质谱法测定土壤中短链氯化石蜡的含量

罗 宇, 黄河秋, 兰顺杰

广电计量检测集团股份有限公司, 广东 广州

收稿日期: 2024年11月14日; 录用日期: 2024年12月16日; 发布日期: 2024年12月31日

摘 要

随着对SCCPs环境行为和生态效应认识的深入, 以及国际公约对POPs管控的加强, 研究者们越来越关注土壤中SCCPs的含量、分布、迁移转化规律以及潜在的生态风险。因此, 开发准确、灵敏的分析方法, 如气相色谱质谱法, 对于监测和控制土壤中SCCPs的污染具有重要意义。本文主要分析气相色谱质谱法测定土壤中短链氯化石蜡的含量, 旨在为相关工作的开展提供助力。本文研究结果表明, 气相色谱质谱法测定土壤中短链氯化石蜡的方法, 检出限低, 具有较高的精密度和加标回收率, 操作简便, 萃取效果好, 能有效排除基体干扰。

关键词

气相色谱质谱法, 土壤, 短链氯化石蜡, 含量测定

Determination of Short Chain Chlorinated Paraffin Content in Soil by Ultrasonic Extraction Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Yu Luo, Heqiu Huang, Shunjie Lan

GRG Metrology & Test Group Co., Ltd., Guangzhou Guangdong

Received: Nov. 14th, 2024; accepted: Dec. 16th, 2024; published: Dec. 31st, 2024

Abstract

With the deepening understanding of the environmental behavior and ecological effects of SCCPs,

文章引用: 罗宇, 黄河秋, 兰顺杰. 超声萃取-气相色谱质谱法测定土壤中短链氯化石蜡的含量[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(6): 1358-1364. DOI: 10.12677/aep.2024.146170

as well as the strengthening of POPs control by international conventions, researchers are increasingly concerned about the content, distribution, migration and transformation patterns of SCCPs in soil, as well as potential ecological risks. Therefore, developing accurate and sensitive analytical methods, such as gas chromatography-mass spectrometry, is of great significance for monitoring and controlling the pollution of SCCPs in soil. This article mainly analyzes the determination of short chain chlorinated paraffin content in soil by gas chromatography-mass spectrometry, aiming to provide assistance for the development of related work. The results of this study show that the gas chromatography-mass spectrometry method for determining short chain chlorinated paraffins in soil has a low detection limit, high precision and spiked recovery rate, simple operation, good extraction effect, and can effectively eliminate matrix interference.

Keywords

Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Soil, Short Chain Chlorinated Paraffin, Content Determination

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

短链氯化石蜡(Short Chain Chlorinated Paraffins, SCCPs)是一类复杂的有机氯化物,具有广泛的碳链长度(C_{10} - C_{13})和氯含量(约 40%~70%) [1]。由于具有良好的化学稳定性、耐热性和阻燃性,被广泛应用于塑料、橡胶、纺织品、油漆和金属加工等行业中。然而,由于 SCCPs 的持久性、生物累积性和潜在的毒性,已被列为持久性有机污染物(POPs),并受到国际社会的广泛关注。土壤作为环境中重要的组成部分,是 SCCPs 的重要储存库和传输介质。由于 SCCPs 的疏水性和难降解性,在土壤中的积累可能导致长期的环境风险和生态健康问题[2]。因此,准确测定土壤中 SCCPs 的含量对于评估其环境风险和制定相应的管理措施至关重要。气相色谱质谱法(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)是一种将气相色谱的分离能力和质谱的鉴定能力相结合的分析技术。GC-MS 在环境样品中痕量有机污染物的分析中得到了广泛应用,包括 SCCPs。通过 GC-MS,可以实现对土壤样品中 SCCPs 的定性和定量分析。通过测定土壤中 SCCPs 的含量,可以评估其对环境的影响,为制定相应的环境保护政策和措施提供科学依据。了解土壤中 SCCPs 的含量有助于评估其对人类健康和生态系统的潜在风险,从而采取相应的风险控制措施。通过分析土壤中 SCCPs 的组成和含量,可以追踪其来源,为污染源的识别和治理提供依据。研究结果可为制定有关 SCCPs 的法规和标准提供科学依据,有助于限制其生产和使用,减少环境污染。了解 SCCPs 的危害和污染情况,有助于推动寻找和开发更安全、环保的替代品,促进绿色化学和可持续发展。

2. 短链氯化石蜡

短链氯化石蜡(Short-chain chlorinated paraffins, 简称 SCCPs)是一类复杂的有机化合物,属于氯化石蜡的一种。由碳链长度在 10 到 13 个碳原子之间的饱和烃链组成,这些烃链上部分或全部氢原子被氯原子取代 [3]。SCCPs 的氯含量一般在 40%到 70%之间,由于其结构的多样性,SCCPs 实际上是一个化合物的混合物。

2.1. 定义

短链氯化石蜡(SCCPs)是一类具有广泛氯化程度和碳链长度的氯化饱和烃[4]。可以是线性的或支链的,且由于其结构的多样性,SCCPs 通常被看作是一组混合物而不是单一化合物。

2.2. 机理

SCCPs 的生产通常是通过氯气与石蜡烃(烷烃)的直接氯化反应来实现的。这个过程可以在光照或催化剂存在下进行,生成不同氯含量和不同碳链长度的氯化石蜡。由于反应条件的控制不完全,因此最终产品是一个复杂的混合物[5]。SCCPs 的环境行为和生物累积性与其化学性质密切相关。具有低水溶性、高脂溶性,这使得容易在生物体内积累,并通过食物链放大。SCCPs 在环境中相对稳定,不易被生物降解,因此可以在环境中长期存在。

2.3. 危害

SCCPs 对环境和人类健康可能造成的危害包括:(1) 生物累积和食物链放大:由于 SCCPs 的脂溶性,容易在生物体内积累,并通过食物链放大,对高营养级的生物,包括人类,构成潜在威胁[6]。(2) 内分泌干扰:一些研究表明,SCCPs 可能具有内分泌干扰特性,能够干扰正常的激素功能,影响生殖和发育[7]。(3) 毒性:SCCPs 对水生生物具有一定的毒性,可能影响鱼类和其他水生生物的生存和繁殖[8]。(4) 持久性有机污染物(POPs):SCCPs 被认为是持久性有机污染物,因为在环境中难以分解,可以在大气、水体、土壤和沉积物中长期存在[9]。(5) 潜在的致癌性:虽然目前关于 SCCPs 致癌性的研究还不够充分,但一些初步研究提示可能具有潜在的致癌风险[10]。

3. 实验部分

3.1. 主要仪器与试剂

3.1.1. 仪器设备

Agilent 7890B-5977B 气相色谱-负化学离子源-质谱联用仪;石英毛细管柱,长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ,固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷;FS-1800N 超声波处理器(上海生析)。离心机:转速 ≥ 4000 r/min。旋涡混匀器。10ml 具塞离心管:聚丙烯材料。步琦 R-300 旋转蒸发仪。一般实验室常用仪器和设备。LGJ-12 真空冷冻干燥仪(北京松源华兴科技发展有限公司),空载真空度达 13 Pa 以下。

3.1.2. 试剂

丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$,农残级);二氯甲烷(CH_2Cl_2 ,农残级);二氯甲烷-丙酮混合溶剂(1+1)用二氯甲烷和丙酮按 1:1 体积比混合;浓硫酸:质量分数为 98%;不同氯含量的 SCCPs ($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$)标准溶液,浓度 1000 mg/l。SCCP $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ 含氯 55.5%,工业级;SCCP $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ 含氯 63.0%,工业级;SCCPs ($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$)标准溶液(500 $\mu\text{g}/\text{ml}$,含氯 59%),分别取 533 μL 含氯 55.5%的 SCCP ($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$)标准溶液和 467 μL 含氯 63%的 SCCP ($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$)标准溶液移入 2 ml 容量瓶中,正己烷定容;优级纯无水硫酸钠(Na_2SO_4)或粒状硅藻土 250 $\mu\text{m}\sim 150$ μm (60 目 ~ 100 目),置于马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中密封,于干燥器中保存;石英砂:150 $\mu\text{m}\sim 850$ μm (100 目 ~ 20 目),置于马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 h,冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

3.2. 试验方法

3.2.1. 样品准备

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上,混匀,除去枝棒、叶片、石子等异物,按照 HJ/T 166 进行四分法粗分。

3.2.2. 样品前处理

使用新鲜样品进行处理,新鲜土壤样品可采用冷冻干燥和干燥剂方法干燥。如果土壤或沉积物样品中水分含量较高(大于 30%),应先进行离心分离出水相,再进行干燥处理。

冻干法。取适量混匀后样品，放入真空冷冻干燥仪中进行干燥脱水。干燥后的样品需研磨、过 0.25 mm 孔径的筛子，均化处理成 250 μm (60 目)左右的颗粒。

干燥剂法。称取 20~30 g (精确到 0.01 g)的新鲜样品，加入一定量的干燥剂混匀、脱水并研磨成细小颗粒，充分拌匀直到散粒状，全部转移至提取容器中待用。

3.2.3. 样品提取及浓缩

称取 3.2.2 中处理后的土壤样品 20 g (精确到 0.01 g)到 250 mL 玻璃瓶中，加入足量无水硫酸钠，用玻璃棒搅拌均匀，立即加入 150 ml 丙酮：二氯甲烷(1:1)，超声波提取仪探头插入至液面以下 1 cm 处，但必须在固体试样表面以上(可根据试样的体积，适当增加或减少溶剂的加入量)。超声波处理器频率为 20 KHZ，最大强度为 1800 W，调节超声波处理器的强度至 60%，设置液体最高温度不超过 35℃，使用冰块水浴降温，调整探头深度，保证试样在提取时能够被完全翻动，超声提取 5 min。过滤萃取液。

使用旋转蒸发仪将萃取液浓缩至 1~2 ml，转换溶剂为正己烷，再浓缩至 1 ml。将浓缩液转移至离心管中，加入 1 ml 浓硫酸，在涡旋仪上涡旋 2 min，在离心机上离心 5 min，取上清液，待上机分析。

3.2.4. 仪器分析条件

(1) 气相色谱条件

进样口温度：280℃，不分流；进样量：1.0 μL ，柱流量：1.2 mL/min (恒流)；柱温：100℃保存 0.5 min，以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 320℃，保存 5.5 min；传输线温度：300℃。

(2) 质谱条件

电离方式：电子捕获负化学源电离；电子轰击源：离子扫描模式；离子源温度：150℃；四级杆温度：150℃。

3.2.5. 主要影响因素分析

样品采集后，应在 4℃以下密封、避光冷藏保存，尽快完成提取。由于 SCCPs 特性的原因，溶剂种类及配比、超声频率及时间均会对测定结果产生一定影响。同时，浓硫酸的加入量以及涡旋时间也会对结果产生不同程度的影响。

4. 结果与讨论

4.1. 标准曲线及检出限

短链氯化石蜡曲线点的浓度分别为 5.00、10.0、20.0、50.0 和 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。土壤样品中短链氯化石蜡的测定采用丙酮：二氯甲烷(1:1)溶剂进行超声提取，浓硫酸涡旋离心净化，旋转蒸发浓缩、定容，经气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。校准曲线结果见表 1。

3 家实验室分别测定浓度为 0.6 mg/kg 实验室空白加标样品，将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差，此时检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 。方法的测定下限：参照 HJ168-2020，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。根据测定结果，确定短链氯化石蜡的方法检出限为 0.12 mg/kg，测定下限为 0.47 mg/kg。结果见表 2。

Table 1. Determination Data for Calibration Curve

表 1. 校准曲线的测定数据

项目	曲线方程	相关系数 r^2	相关系数 r
短链氯化石蜡	$y = 13118.979741 * x - 27240.044057$	0.9988	>0.999

Table 2. The determination data of method detection limit and determination lower limit
表 2. 方法检出限及测定下限的测定数据

短链氯化石蜡(mg/kg)	实验室 1	实验室 2	实验室 3
1	0.504	0.654	0.731
2	0.504	0.631	0.654
3	0.478	0.669	0.741
测定次数	4	0.597	0.663
	5	0.617	0.672
	6	0.566	0.646
	7	0.628	0.713
标准偏差	0.039	0.034	0.039
检出限(mg/kg)	0.12	0.11	0.12
测定下限(mg/kg)	0.48	0.43	0.49

4.2. 精密度和准确度实验

4.2.1. 精密度

3 家实验室分别对 0.5 mg/kg 和 2.0 mg/kg 的土壤样品进行了测定，相对标准偏差为 4.5%~10.2%。结果见表 3。

Table 3. Determination data of method precision
表 3. 方法精密度的测定数据

测定结果(mg/kg)	短链氯化石蜡的浓度 0.5 mg/kg			短链氯化石蜡的浓度 2.0 mg/kg		
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 1	实验室 2	实验室 3
1	0.413	0.491	0.488	1.87	2.45	2.23
2	0.378	0.537	0.465	1.72	2.01	2.28
测定次数	3	0.452	0.558	1.90	2.32	2.14
	4	0.381	0.418	2.11	1.99	2.09
	5	0.411	0.487	1.67	2.29	2.01
	6	0.489	0.489	1.98	2.12	2.15
平均值(mg/kg)	0.421	0.497	0.461	1.88	2.20	2.15
相对标准偏差(%)	10.2	9.8	9.1	8.7	8.4	4.5

4.2.2. 准确度

3 家实验室分别对加标量为 2.0 µg、50.0 µg 的土壤样品进行了加标测定，回收率为 83.7%~105.5%。结果见表 4。

Table 4. Determination data of method trueness
表 4. 方法正确度的测定数据

测定结果(µg)	加标量为 2.0 µg			加标量为 50.0 µg		
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 1	实验室 2	实验室 3
1	1.67	2.14	1.87	46.6	54.2	46.5
2	1.78	2.25	1.91	48.7	55.6	43.7
测定次数	3	1.52	1.93	43.0	51.3	49.7
	4	1.83	1.67	47.5	49.5	45.3
	5	1.63	2.10	48.1	53.7	47.3
	6	1.61	2.27	45.9	52.3	45.2
平均值(µg)	1.67	2.06	2.13	46.6	52.8	46.3
加标回收率(%)	83.7	103	92.2	93.3	106	92.6

4.3. 实际样品分析

土壤中短链氯化石蜡的测定有吹扫捕集气相色谱质谱联用法、索氏提取气相色谱法、索氏提取气相色谱质谱法等[11]。短链氯化石蜡的挥发性较弱,采用吹扫捕集测定时容易造成捕集并污染[12]。USEPA 8270E 则采用气相色谱质谱法进行测定,采用的预处理方法多为通用的预处理方法,即对水、土壤等均采用相同或相似的方法,土壤和沉积物中的短链氯化石蜡主要采用传统的液液提取、索氏提取及加压流体萃取进行前处理[13]。USEPA 的方法细则较宽泛且不明确,对于方法检出限、检出下限、质量控制与质量保证等方面,均未作出明确的规定[14]。另外,对于复杂环境介质样品,气相色谱法在定性分析上存在假阳性的可能,准确度相对较低[15]。本文结果表明,采用丙酮:二氯甲烷(1:1)溶剂进行超声提取,浓硫酸涡旋离心净化,旋转蒸发浓缩、定容,经气相色谱分离、质谱检测对土壤样品中短链氯化石蜡进行分析测定,能较好地去除干扰,准确地定性定量分析[16]。

5. 结论

本文建立了气相色谱质谱法测定土壤中短链氯化石蜡的方法,检出限低,具有较高的精密度和加标回收率,操作简便,萃取效果好,能有效排除基体干扰,可广泛应用到不同浓度土壤样品中短链氯化石蜡的测定。前人研究已经开发了多种样品前处理技术,如索氏提取、微波辅助提取等,用于从土壤中提取 SCCPs。研究者已经研究了电子轰击(EI)对 SCCPs 分析的影响。对 SCCPs 在环境中的行为、分布、迁移和转化进行了研究。本研究的改进之处包括:(1) 优化萃取条件:使用超声萃取进行目标物提取,以减少溶剂污染提高萃取效率。(2) 改进分析方法:使用 GC-MS 化学电离(CI)技术,以提高分析的灵敏度和选择性。(3) 方法验证:对新方法进行全面的验证,包括方法的检出限、准确度、精密度、实际样品测试等。(4) 环境样品的代表性:确保所用土壤样品能够代表不同环境条件和污染水平,以提高研究结果的普适性。(5) 风险评估和暴露评估:除了测定含量,本研究可能还涉及对环境风险和人类暴露水平的评估。

基金项目

湘江流域区域产地镉砷污染活化及调控机制课题资助(2022YFD1700102)。

参考文献

- [1] 浙江中一检测研究院股份有限公司. 一种多环境介质中短链氯化石蜡含量的气相色谱-负离子化学源-质谱法检测方法[P]. 中国专利, CN202410872892. 8. 2024-09-10.
- [2] 许晓霞. 气相色谱-串联质谱法测定土壤中 5 种琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2024, 60(9): 937-941.
- [3] 魏厚道, 李恩师, 陈攀新, 等. 顶空-气相色谱质谱法快速测定土壤和固废中二甲基亚砷的含量[J]. 化学工程师, 2024, 38(3): 22-25.
- [4] 王文婷. 气相色谱质谱法同时测定土壤中 8 种常见有机磷农药[J]. 化学工程师, 2024, 38(7): 32-34, 76.
- [5] 马超, 欧阳寿鳌, 丁一. 气相色谱质谱法测定土壤中 6 种有机氯农药[J]. 化学工程师, 2024, 38(3): 30-32, 75.
- [6] 陈静, 文凤伟, 杨燕. QuEChERS-气相色谱质谱法测定土壤中 5 种氨基甲酸酯农药残留[J]. 化学工程师, 2024(1): 24-26, 51.
- [7] 范文耀, 曹立峰, 王敏捷, 等. 快速滤过型净化结合气相色谱-三重四级杆串联质谱法同时检测土壤中 23 种有机氯农药[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(6): 1420-1426.
- [8] 蒋逸凡, 喻文娟, 王姣妍, 等. 裂解气相色谱-质谱法分析土壤有机质的化学组成[J]. 分析化学, 2020, 48(11): 1526-1534.
- [9] 王亚, 肖霞霞, 杨云, 等. 溶剂萃取-气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定水体和土壤中 6 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析科学学报, 2023, 39(3): 287-294.
- [10] 范睿, 孙志洪, 路瑞娟, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定食用菌种植土壤中 5 种常用三氮苯类除草剂的含量[J].

- 理化检验(化学分册), 2023, 59(9): 1032-1036.
- [11] 李旭霞. 加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定种植土壤中 7 种常见除草剂的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2023, 59(5): 532-536.
- [12] 施玉格, 刘喜, 李媛. 加压流体萃取-气相色谱-质谱法测定土壤和沉积物中 32 种有机磷类及 8 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(7): 1765-1773.
- [13] 丁波涛, 王素华, 郭亮, 等. QuEChERS 样品制备系统联合气相色谱-串联质谱法测定松林土壤中 6 种杀虫剂的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2023, 59(8): 953-957.
- [14] 崔连喜, 王艳丽. 加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中 5 种硝基麝香的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2023, 59(8): 937-942.
- [15] 潘萌, 佟玲, 田芹, 等. 加速溶剂提取-气相色谱-质谱法分析土壤和沉积物中 15 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1165-1176.
- [16] 王旭东, 王泽宇, 魏义章. 气相色谱-质谱法检测土壤中挥发性有机物研究[J]. 实验室检测, 2024, 2(7): 57-61.