

毛细管色谱—质谱法测定环境样品中 2,3,7,8—四氯二苯并二噁噻

乔世俊 吴仁铭 高建力 赵爱平 葛宁慧
(甘肃省环境保护研究所,兰州)

[摘要]用毛细管色谱—质谱法(GC/MS)测定了我国环境样品中的2,3,7,8—四氯二苯并二噁噻(2,3,7,8—TCDD),含量约20ppt,并获得了有关2,3,7,8—TCDD的分析数据。毛细柱为SP-2300,定性与定量工作是用多离子检测(MID)完成的。

关键词:二噁噻 色谱—质谱法 有机污染物

多氯代二苯并二噁噻(PCDD)是一类危害很广的环境污染物,其中毒性最大、危害最严重的是2,3,7,8—四氯二苯并二噁噻(2,3,7,8—TCDD),已被列入对动物具有最大毒性的一批天然和人为毒物之内^[1]。这些剧毒物会引起肝损伤、氯痤疮、神经系统损伤及致突变、致畸、致癌。历史上许多国家和地区都先后发生过严重的二噁噻污染中毒事件^[2,3],因此已经受到了世界上环境学家和生态学家的高度重视^[4,5]。

环境中的PCDD主要来源于工业化学品(如除草剂2,4—D,2,4,5—T,氯酚,多氯联苯等)中的副产物和杂质,以及垃圾焚烧产物等。用氯苯水解法生产五氯酚(PCP)时容易生成PCDD类副产品^[6]。这类污染物具有脂溶性,易被土壤吸附,在自然环境中代谢降解速度缓慢,从而增加了环境污染的复杂性。

对于复杂环境样品中ppt~ppb级TCDD的测定方法有多种^[7,8],一般多用色谱—质谱(GC/MS)方法测定出痕量TCDD,并能获得可靠的定性、定量结果。但对仪器要求较高,而且需要对样品作复杂的化学前处理以避免干扰。本文采用毛细管色谱—多离子检测质谱法测定环境中土壤样品的TCDD。此方法不仅分离性能好,而且比一般GC/MS方法灵敏度提高100~1000倍,可以检测出 10^{-11} ~ 10^{-12} g样品。

1991年4月22日收

• 国家自然科学基金资助项目

实验部分

1. 样品的采集及其化学前处理

用梅花形采样法取某含氯药厂附近土样,除去杂质,阴干,粉碎,筛分,称取 40 克,以 1:1 的已烷:丙酮于索氏提取器中抽提 48 小时,酸碱洗后,于旋转蒸发器中浓缩至干,用数毫升正己烷溶解,进行硅胶柱分离,收集萃馏分浓缩后即可进行 GC/MS 分析。以 2,3,7,8-TCDD 作回收实验,回收率达 85.1%。

2. 仪器及实验条件

采用日本 JMS-D100 型色谱质谱联用仪。

气相色谱:25 米 SP-2300 玻璃毛细管柱,内径 0.25 毫米,载气为氦气(0.2 公斤/平方厘米),进样口及汽化室温度:270℃,柱温:100℃,恒温 2 分,20℃/分程序升温至 180℃,3℃/分程序升温至 220℃,恒温 40 分。采用无分流进样法。

质谱:分辨率 1000,离化电压 70 伏,离化电流 300 微安,离子倍增 2500 伏。多离子检测器自动切换速度 1 秒,同时检测三个离子。对于 2,3,7,8-TCDD 检测 m/z 320、322、324 三个分子离子峰及 m/z 257、259、261 三个碎片离子峰。

用 2,3,7,8-TCDD 标样作定量曲线,对样品进行定量分析。

结果与讨论

2,3,7,8-TCDD 标样的 m/z 320、322、324 三离子质谱图见图 1。

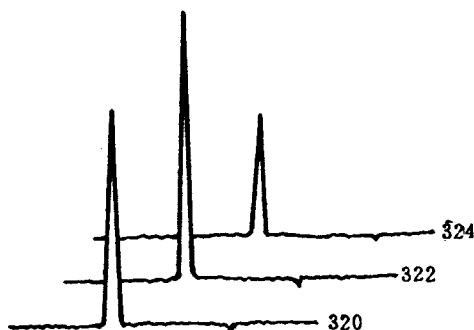


图 1 2,3,7,8-TCDD 标样三离子质谱图

图 2 是某含氯药厂周围 1[#] 土样 m/z 320、322、324 三离子质谱图,图 2a 是样品原始图,图 2b 是加 2,3,7,8-TCDD 标样图。

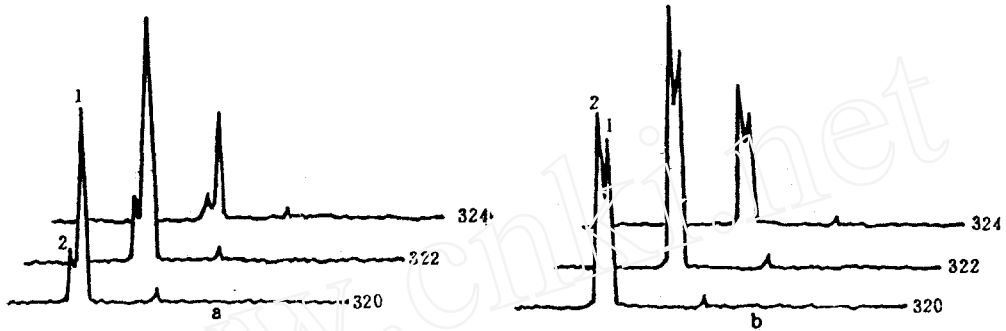


图2 1#土样三离子质谱图 a.未加标样 b.加标样

图3是某含氯药厂周围不同方向的3#土样的 m/z 320、322、324三离子质谱图。



图3 3#土样三离子质谱图

对于上述样品中的TCDD我们采用四种方法定性:(1)利用 ^{37}Cl 、 ^{35}Cl 同位素峰的丰度比;(2)利用标样的保留值;3,加入内标;(4)利用相对保留值与文献值比较。其结果见表1。

1. 从图1及文献^[8]中看出, m/z 320、322、324是2,3,7,8-TCDD的分子离子峰, m/z 257、259、261是 $(M^+ - \text{COCl})$ 碎片离子峰。而1#样的1号、2号峰和3#样的1号、2号、3号、4号、5号、6号峰的位置上均出现了上述6个离子峰。另外,由表中四个氯原子 ^{37}Cl 、 ^{35}Cl 同位素的丰度比说明,1#样的1号峰、2号峰是TCDD。因为 $\frac{m/z\ 322}{m/z\ 320}$ 及 $\frac{m/z\ 322}{m/z\ 324}$ 的丰度比与理论值较吻合,而3#样的1号、2号、3号、4号峰的两个离子的丰度比与理论值及2,3,7,8-TCDD标样的实测值相差甚远,而5号、6号峰的丰度比与理论值很接近。据此,可以认为:1号、2号、3号、4号峰不能完全确定是TCDD,而5号峰和6号峰是TCDD。

2. 从表1中2,3,7,8-TCDD的保留时间进一步证明了1#样的2号峰是2,3,7,8-TCDD。3#样的6号峰是2,3,7,8-TCDD。

表 1 GC/MS 中多离子检测法三种测定结果比较

项 目	³⁵ Cl、 ³⁷ Cl 同位素峰的丰度比				2,3,7,8- TCDD 保留 时 间	加 2,3,7,8 -TCDD 内标	TCDD 相对保留 时 间		
	m/z 322 m/z 320	m/z 322 m/z 324	m/z 259 m/z 257	m/z 257 m/z 261			实测值	文献值	
理论比值	1.32	2.09	0.99	3.00					
2,3,7,8-TCDD 实测值	1.27	2.17			27,5				
1#	1号峰	1.12	1.76				0.985	0.985	
	2号峰	1.00	1.78			Y*	1.000	1.000	
3#	1号峰	0.12	1.00	3.86	0.98				
	2号峰	0.16	1.00	1.67	1.67				
	3号峰	0.36	6.00	0.65	1.83				
	4号峰	0.32	3.00	0.23	0.83				
	5号峰	1.07	2.31	0.96	2.6	26,41		0.985	0.985
	6号峰	1.10	2.31	0.96	2.6	27,5	Y	1.000	1.000

Y*,加入 2,3,7,8-TCDD 内标。

3. 从图 3 中看出,1# 样加了 2,3,7,8-TCDD 标样后,2号峰明显增加。同样 3# 样加了 2,3,7,8-TCDD 标样后,6号峰明显增加。这就进一步确证了 1# 样的 2号峰、3# 样的 6号峰是 2,3,7,8-TCDD。

4. 利用相对保留时间进行比较。将 1# 样的 2号峰,3# 样的 6号峰的相对保留时间定为 1.000,则 1# 样的 1号峰,3# 样的 5号峰的相对保留时间为 0.985,这与文献^[7]中将 2,3,7,8-TCDD 相对保留时间定为 1.000,1,4,7,8-TCDD 为 0.985 完全一致,从而证明了 1# 样的 2号峰和 3# 样的 5号峰是 1,4,7,8-TCDD。

综合以上分析结果可见:1# 样品中 1号峰是 1,4,7,8-TCDD,2号峰是 2,3,7,8-TCDD,3# 样品中 5号峰是 1,4,7,8-TCDD,6号峰是 2,3,7,8-TCDD。从而确证了 1,4,7,8-TCDD 及 2,3,7,8-TCDD 污染物已存在于土壤环境中。

对 1# 样和 3# 样中 2,3,7,8-TCDD 进行定量分析,其含量分别为:1# 样 20ppt,3# 样 23ppt。

结 论

多氯代二苯并二噁啉(PCDD)有 75 个异构体,其毒性差别可达 1000~10000 倍。这类化合物是重点检测的剧毒环境污染物,本次研究确证了我国某些环境土壤中 TCDD 的存在,应当引起足够重视,对各种污染源进行调查,对已被发现受 PCDD 污染的环境应采

取措施,避免污染事件在我国发生。

致谢 本工作得到中国科学院兰州化学物理研究所俞惟乐先生的帮助,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Smith L M. *Anal. Chem.*, 56, 1830(1984)
- [2] Robert D. Klooper, *Chemosphere*, 14(617), 739(1985)
- [3] Jorg Sambeth, *Chemosphere*, 12(415), 681(1983)
- [4] Karasck FW. , *Anal. Chem.*, 58, 633(1986)
- [5] Hutzinger O, *Chlorinated Dioxins and Related Compunds*, Pergaman Press Ltd, 1982
- [6] Nilsson C A, *Pentachlorophenol*, Plenum Press, 1978, 313
- [7] Donald G. Patterson, James S. Holler. Chester R. Lapeza, et al. , *Anal. Chem.*, 58, 705 (1986)
- [8] Richard A. Nemann, William C. Brumley David Firestone, and James A. Sphon, *Anal. Chem.*, 55, 1497(1983)

Determination of 2,3,7,8—TCDD in Environmental Sample by GC/MS

Qiao Shijun Wu Renming Gao Jianli Zhao Aiping Ge Ningchun
(Gansu Provincial Institute of Environmental Protection, Lanzhou 730030, PRC)

Received 22, Apr. 1991

Abstract

A method is described for the determination of 2,3,7,8—tetrachlorodibenzo-p-dioxin(2,3,7,8—TCDD) in environmental sample. The qualitation and quantitation were validated by capillary GC/MS system, the capillary column is SP—2300, and MID method was used. The 2,3,7,8—TCDD level was about 20ppt.

Keywords dioxin 2,3,7,8—TCDD GC/MS pollutant