

GCMSMS 法测定土壤中 11 种卤代咔唑

GCMSMS-208

摘要： 本文使用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪（GCMS-TQ8050 NX），建立了土壤中 11 种卤代咔唑的测定方法。结果显示：目标物在 2-1000 ng/mL 浓度范围内，校准曲线线性良好，RRF %RSD 在 15% 以内。对 2.0 ng/mL 的标准品进行 6 次重复测定，峰面积比值 RSD 在 1.89-6.22% 范围。对实际土壤进行提取、净化和仪器测定，各替代物的回收率在 65.0-117% 范围内。本方法重复性好、灵敏度高，可用于土壤中卤代咔唑的测定。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 土壤 卤代咔唑

卤代咔唑（PHCZs）是咔唑环上的氢原子被卤原子（F、Cl、Br、I）取代后产生的一类化合物。从结构上看，和多卤代 - 二苯并 - 咪喃（PXDFs，一类二噁英物质）非常相似（图 1），PHCZs 具有潜在的环境持久性、生物累积性与生物毒性。PHCZs 的来源和生成机理复杂，主要分为自然来源（生物酶催化卤化）

和人为来源（如光电材料、靛蓝染料生产过程产生的副产物）。

同传统二噁英类似，PHCZs 在环境介质中浓度较低，同时基质复杂，对样品前处理和仪器分析提出了较高的要求。本研究拟使用 GCMS-TQ8050 NX 测定土壤中的 11 种卤代咔唑。

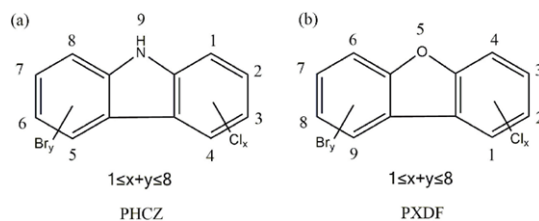


图 1 多卤代咔唑（PHCZ）与多卤代 - 二苯并 - 咪喃（PXDF）结构

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪：GCMS-TQ8050 NX

1.2 样品前处理

样品前处理如图 2 所示：



图 2 样品前处理流程图

1.3 仪器条件

色谱柱：SH Rxi-5MS (30m×0.25mm×0.25μm)

柱温程序：

100°C (5 min)_10°C /min_300°C (5 min)

载气控制方式：恒压方式

压力：89.7 kPa

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

进样口温度：280°C

进样体积：1 μL

离子化方式：EI (70 eV)

离子源温度：280°C

色谱质谱接口温度：280°C

溶剂延迟时间：11 min

检测器电压：程序升压

(绝对值范围 1.3-1.5 kV)

采集模式：MRM，离子对信息见表 1

循环时间：0.3 s

■ 结果与讨论

2.1 标样总离子流和质量色谱图

标准溶液 TIC 图见图 3，质量色谱图见图 4，各物质出峰时间详见表 1。

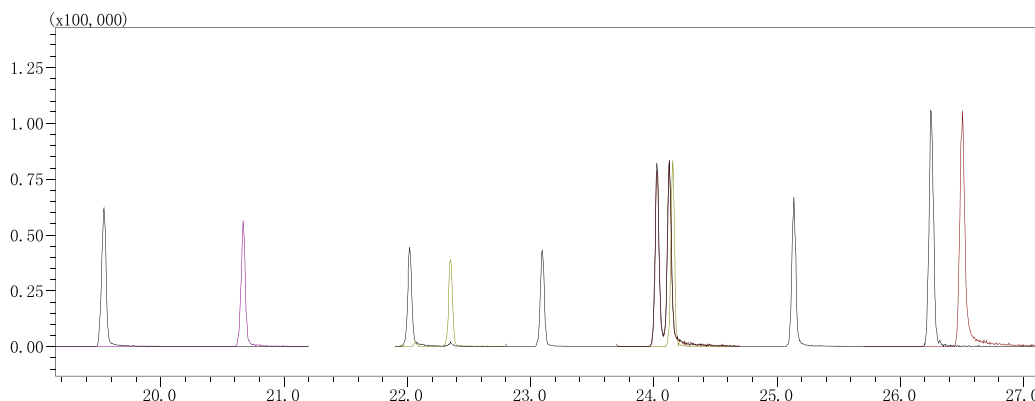


图 3 卤代呋啉的谱图 (50 ppb)，目标物 MRM 信息参见表 1。

表 1 卤代呋啉和内标的保留时间及 MRM 条件设置

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	目标离子对	CE (V)	参考离子对	CE (V)
1	3- 氯呋啉	CCZ-3	2732-25-4	19.638	201.05>166.10	20	201.05>140.10	30
2	3- 溴呋啉	BCZ-3	1592-95-6	20.772	247.00>166.10	20	244.95>166.10	30
3	3,6- 二氯呋啉	CCZ-36	5599-71-3	22.135	234.95>200.10	20	236.95>202.00	20
4	1,3,6,8- 四氯呋啉	CCZ-1368	58910-96-6	22.459	302.85>268.00	20	304.80>270.00	30
5	1- 溴 ,3,6- 二氯呋啉	1-B-36-CCZ	/	23.213	312.85>234.00	20	314.85>234.00	20
6	2,7- 二溴呋啉	BCZ-27	136630-39-2	24.153	324.85>165.10	35	322.95>165.20	40
7	3,6- 二溴呋啉	BCZ-36	6825-20-3	24.251	324.85>164.90	40	322.95>165.10	35
8	1,8- 二溴 ,3,6- 二氯呋啉	18-B-36-CCZ	/	24.270	392.75>198.10	40	394.75>198.30	45
9	1,3,6- 三溴呋啉	BCZ-136	55119-10-3	25.267	402.85>323.80	25	404.85>323.80	30
10	1,3,6,8- 四溴呋啉	BCZ-1368	55119-09-0	26.402	482.75>322.30	50	480.85>323.10	45
11	2,3,6,7- 四氯呋啉	CCZ-2367	/	26.683	304.95>270.00	20	302.95>267.90	20
12	/	PCB-28L	/	17.287	268.00>198.10	25	270.00>198.10	25
13	/	PCB-111L	/	20.321	337.90>268.00	30	339.90>268.10	30

14	/	PCB-178L	/	22.148	407.85>337.60	25	405.80>301.10	45
15	/	PCB-101L	/	19.819	337.90>265.60	25	337.90>267.80	25
16	/	PBB-52L	/	21.825	481.75>402.80	20	481.75>400.80	15
17	/	PCB-52L	/	18.017	303.95>268.90	20	301.95>232.00	30

注: PCB-28L,PCB-111L,PCB-178L和PBB-52L为替代物; PCB-52L和PCB-101L为进样内标,根据IUPAC系统命名法命名, L代表¹³C同位素内标。

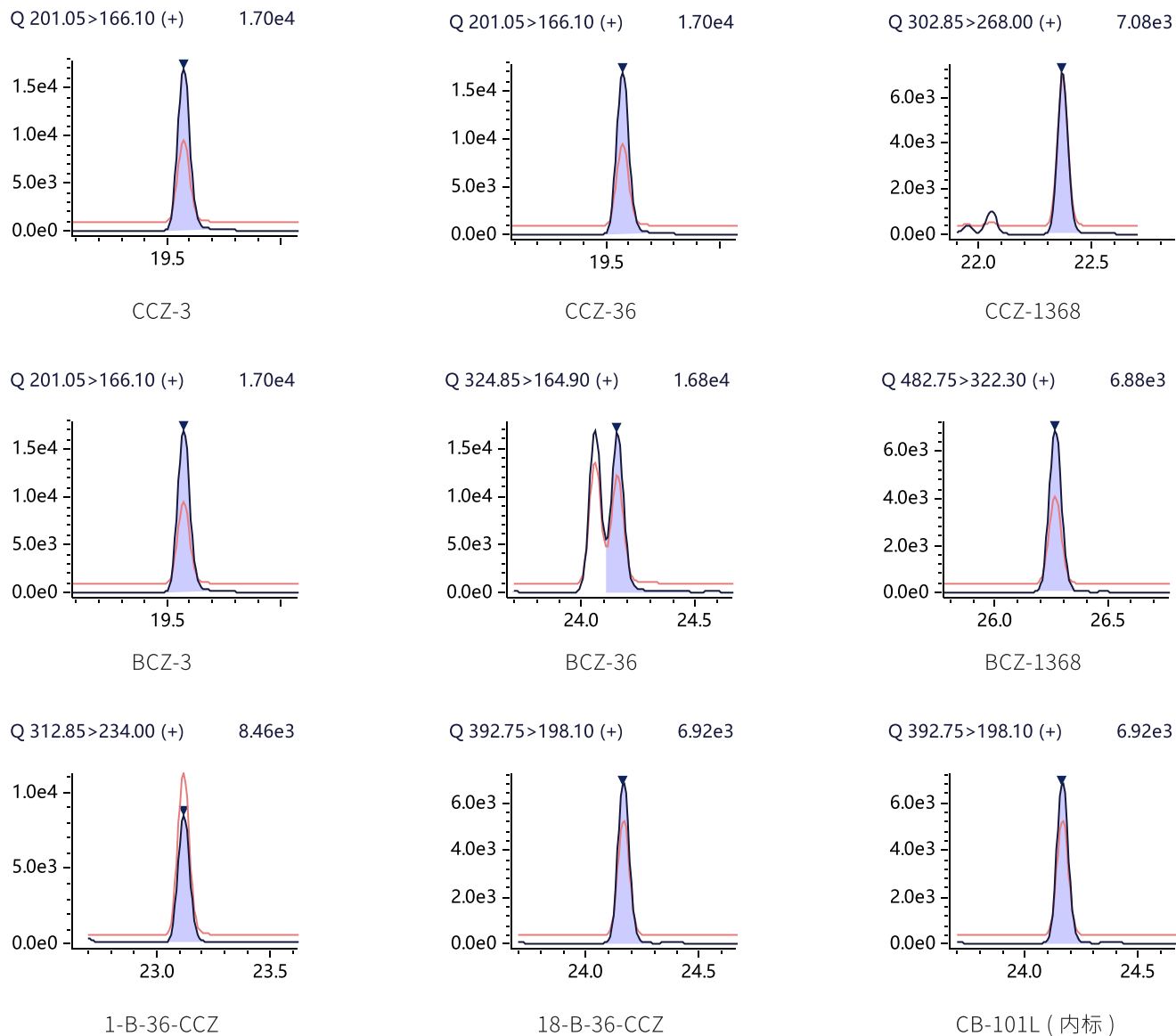


图 4 部分卤代咪唑及内标的质量色谱图 (10 ppb)

2.2 校准曲线及仪器定量限

PHCZs 混合标准品溶液和内标物 (^{13}C -PCBs 和 ^{13}C -PBB) 购自 Wellington Laboratory, 以壬烷作溶剂, 配置校准曲线, 其中 PHCZs 的浓度分别为 2、10、50、500、1000 ng/mL, 内标浓度为 50 ng/mL。表 2 罗列了 PHCZs 各组分的校准曲线回归方程的相关系数 (r) 和平均相对响应因子的相对标准偏差 (RRF %RSD), 并用最低浓度点数据, 以十倍信噪比计算仪器定量限 (iLOQ), 结果如表 2 所示, 各组分在线性范围内 r 大于 0.999, RRF %RSD 都在 15% 以内, 各目标组分仪器定量限在 0.06-0.65 pg 范围内。部分组分校准曲线 (平均 RF 法) 如图 5 所展示:

表 2 卤代咔唑标准曲线及仪器定量限 (pg)

No.	化合物	相关系数 r	RRF % RSD	iLOQ (pg)
1	CCZ-3	0.9999	4.37	0.07
2	BCZ-3	0.9998	8.31	0.18
3	CCZ-36	0.9998	8.26	0.65
4	CCZ-1368	0.9999	3.87	0.27
5	1-B-36-CCZ	0.9999	4.75	0.22
6	BCZ-27	0.9995	10.5	0.06
7	BCZ-36	0.9995	11.2	0.10
8	18-B-36-CCZ	0.9996	10.1	0.17
9	BCZ-136	0.9997	6.4	0.14
10	BCZ-1368	0.9998	7.21	0.14
11	CCZ-2367	0.9993	14.2	0.08

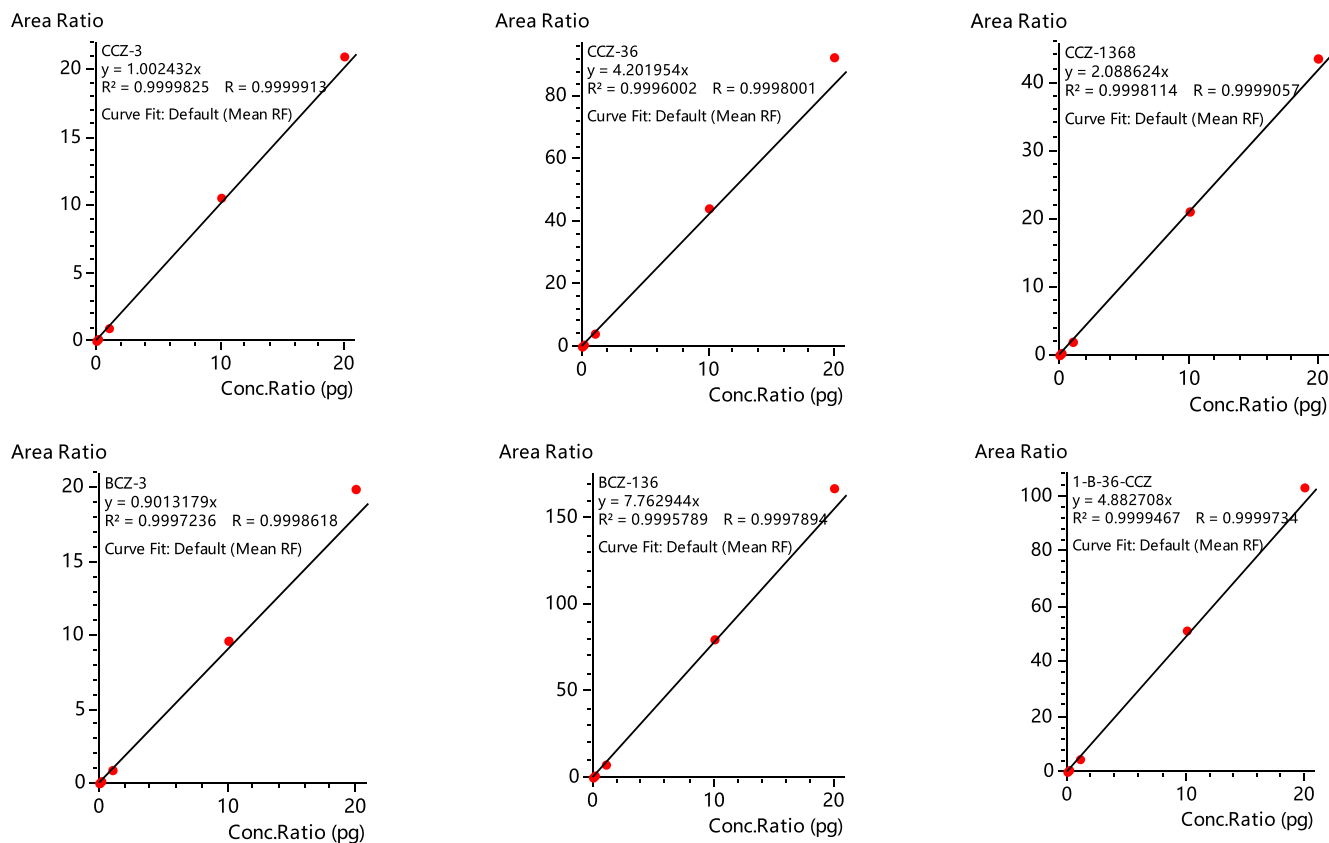


图 5 部分卤代咔唑校准曲线 (平均 RF 法), 各组分 RRF %RSD 见表 2

2.3 重复性

对 2.0 ng/mL 的标准品平行分析 6 针，各组分与对应内标物的峰面积比值结果如表 3 所示，并以此计算 RSD%。结果显示，各组分 RSD% 在 1.89-6.22% 之间，说明仪器重复性良好。

表 3 卤代咔唑峰面积比值重复性结果

No.	化合物	#1	#2	#3	#4	#5	#6	RSD%
1	CCZ-3	0.047	0.047	0.046	0.044	0.047	0.047	2.43
2	BCZ-3	0.046	0.046	0.047	0.046	0.045	0.047	1.98
3	CCZ-36	0.232	0.235	0.231	0.234	0.225	0.225	1.89
4	CCZ-1368	0.108	0.102	0.108	0.106	0.104	0.107	2.23
5	1-B-36-CCZ	0.277	0.294	0.286	0.286	0.285	0.266	3.43
6	BCZ-27	0.760	0.767	0.817	0.794	0.747	0.812	3.69
7	BCZ-36	0.549	0.574	0.535	0.566	0.535	0.520	3.73
8	18-B-36-CCZ	0.214	0.207	0.240	0.215	0.211	0.206	5.73
9	BCZ-136	0.369	0.408	0.415	0.393	0.364	0.406	5.47
10	BCZ-1368	0.194	0.194	0.193	0.185	0.200	0.218	5.62
11	CCZ-2367	0.908	0.954	0.935	0.897	0.825	0.822	6.22

2.4 实际土壤样品分析

按照上文所述方法对 3 个土壤样品进行了前处理并上机测定，典型样品谱图如下图 6 所示，样品中各组分含量见表 4，其中 CCZ-36 是主要的样品中检测出的主要成分。

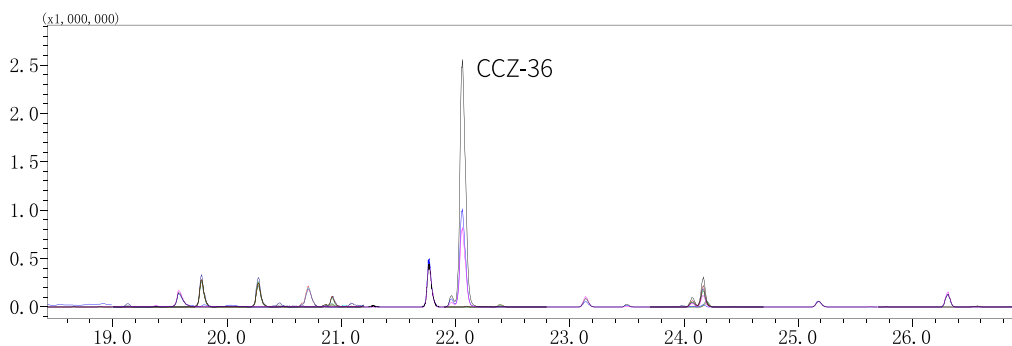


图 6 典型样品谱图

表 4 土壤样品种卤代咔唑含量 (ng/g d.w.)

No.	化合物	土壤样品 #1	土壤样品 #2	土壤样品 #3
1	CCZ-3	15	43	42
2	BCZ-3	18	22	42
3	CCZ-36	260	820	840
4	CCZ-1368	5.0	10	15
5	1-B-36-CCZ	12	110	29
6	BCZ-27	4.1	5.4	8.5
7	BCZ-36	11	18	28
8	18-B-36-CCZ	7.1	74	8.7
9	BCZ-136	5.2	42	5.9
10	BCZ-1368	5.2	13	6.5
11	CCZ-2367	0.29	0.037	0.074

另外，通过上机前加入的进样内标，分别计算了三个样品中的替代物内标回收率，结果如表 5 所示，替代物内标的回收率在 65.0-117% 范围内。

表 5 土壤样品中替代物回收率结果 (%)

化合物	土壤样品 #1	土壤样品 #2	土壤样品 #3
PCB-28L	85.3	90.0	95.1
PCB-111L	98.4	79.4	104
PCB-178L	117	71.6	101
PBB-52L	94.7	65.0	96.7

■ 结论

使用岛津 GCMS-TQ8050 建立了土壤中 11 种卤代呋唑的测定方法。目标组分在 2-1000 ng/mL 浓度范围内，校准曲线线性良好， r 均在 0.999 以上，RRF %RSD 在 15% 以内，仪器检出限范围在 0.06-0.65 pg。对 2.0 ng/mL 的标准品进行 6 次重复测定，峰面积比值 RSD% 在 1.89-6.22% 之间。对实际土壤进行提取和净化后上机分析，各替代物的回收率在 65.0-117% 范围内。样品中主要以 CCZ-36 单体为主。本方法重复性好、灵敏度高，可用于土壤中卤代呋唑的测定。

岛津应用云

