

同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定氯化石蜡工业品中二噁英

何蕴琛^{1,2}, 高丽荣^{1,2,3}, 贾天琪^{1,2}, 邓静霖^{1,2}, 刘文彬^{1,2,3*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 国科大杭州高等研究院, 浙江 杭州 310024)

摘要:氯化石蜡(CPs)作为一种用途广泛、产量大的有机氯化学工业品,具有组成多样、基质复杂等特点,对其中产生的二噁英(PCDD/Fs)检测是当前工作面临的难题。建立了同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法检测CPs工业品中PCDD/Fs的分析方法。对样品净化过程进行了优化,通过提取溶剂筛选,去除固体CPs中部分基质,建立的双活性炭柱法可高效去除CPs基质。方法采用¹³C₁₂标记的PCDD/Fs内标物进行定性和定量分析。17种PCDD/Fs同系物的检出限为0.1~3 pg/g,回收率为31.7%~100%。该方法可对高纯度工业品中痕量持久性有机污染物进行高效的定性和定量分析,能够满足国家标准方法对PCDD/Fs检测的要求。

关键词:氯化石蜡;二噁英;化学工业品;同位素稀释法

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)05-0049-05

Determination of Dioxin from Chlorinated Paraffins Industrial Products by High Resolution Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometer with Isotope Dilution Method

HE Yun-chen^{1,2}, GAO Li-rong^{1,2,3}, JIA Tian-qi^{1,2}, DENG Jing-lin^{1,2}, LIU Wen-bin^{1,2,3*}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS, Hangzhou, Zhejiang 310024, China)

Abstract: Chlorinated paraffins, as a kind of industrial organochlorine chemical products with wide use and large yield, have the characteristics of diverse composition and complex matrix. The detection and analysis of dioxins produced unintentionally in chlorinated paraffins is a difficult problem in current work. A method for the determination of dioxins in chlorinated paraffins by isotope dilution high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (HR-GC-HR-MS) was established. The purification process of samples was optimized, and part of the matrix in solid chlorinated paraffins was removed by solvent screening. The double activated carbon column method was established to efficiently remove the matrix of chlorinated paraffins. The solution to be tested was detected by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry, and ¹³C₁₂-labeled dioxin internal standard was used for qualitative and quantitative analysis. The detection limits of 17 dioxins were 0.1~3 pg/g, and the recoveries of ¹³C₁₂-labeled dioxins were 31.7%~100%. This study can be used for the qualitative and quantitative analysis of trace persistent organic pollutants from high-purity industrial products, which can meet the requirements of national standard methods for the detection of PCDD/Fs.

Key words: Chlorinated paraffin; Dioxin; Chemical industrial products; Isotope dilution

收稿日期:2022-07-16;修订日期:2022-08-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22076207);碳达峰碳中和生态环境技术专项项目(RCEES-TDZ-2021-25);浙江省重点研发计划基金资助项目(2021C03176)

作者简介:何蕴琛(1997—),女,博士研究生,主要从事持久性有机污染物的分析研究工作。

* 通讯作者:刘文彬 E-mail: wblu@ucas.ac.cn

氯化石蜡(CPs)是一种用途广泛且产量丰富的有机氯化学工业品,它是烷烃的氯化衍生物,按碳链长度分为短链氯化石蜡(SCCPs)、中链氯化石蜡(MCCPs)和长链氯化石蜡(LCCPs)。我国是世界上CPs的主要生产国和出口国之一,年产量近百万吨。由于2017年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称POPs公约)将SCCPs列为持久性有机污染物名单^[1-4],CPs的生产和使用引起了广泛关注。

二噁英(PCDD/Fs)是多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃的统称,它也是POPs公约中一类重要的有机氯污染物,通常在废物焚烧、有机氯化工生产、金属冶炼等过程中产生和排放^[5-6]。我国是世界上最大的PCDD/Fs排放国家之一,2018年PCDD/Fs国际毒性当量(TEQ)的排放量为9 267.7 g,其中化学品的生产使用排放PCDD/Fs的TEQ为336.2 g^[7]。CPs由石蜡在催化剂或热能的作用下氯化生产而成,由于该生产过程中存在有机物、氯源、热等因素,满足了PCDD/Fs的生成条件,PCDD/Fs可能作为CPs生产的副产物存在于CPs产品中。

PCDD/Fs检测方法中的前处理过程通常是以环境样品(水体、土壤、大气)为基础进行的。由于CPs溶于多数有机溶剂,和PCDD/Fs的性质有一定相似性,因此CPs的去除成为PCDD/Fs分析的难点^[8-10]。现建立了同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定CPs中PCDD/Fs的方法,实现了定性和定量分析^[11]。

1 实验部分

1.1 标准溶液与试剂

标准溶液:PCDD/Fs标准品,¹³C₁₂标记的PCDD/Fs净化内标物(EPA 1613 LCS)和进样内标物(EPA 1613 IS),均购自加拿大威灵顿实验室。

其他试剂:正己烷(HEX)(农残级,美国Fisher公司);二氯甲烷(DCM)(农残级,美国Tedia公司);甲苯(TOL)(农残级,美国Dikma公司);活性炭(10 g/瓶,美国Supelco公司);无水硫酸钠(500 g/瓶,天津科密欧公司)。

1.2 仪器及设备

气相色谱(GC)(美国Agilent公司)-高分辨质谱(HR-MS)(美国Waters公司)联用仪,配CTC PAL自动进样器(瑞士CTC Analytics公司);

DB-5色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国Agilent公司)。全二维气相色谱(GC-GC)-电子捕获负化学电离源质谱(ECNI-MS)联用仪(美国Agilent公司),配ZX 2004 环形调制器(美国Zoex公司)。DB-5MS色谱柱(第一维)(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国Agilent公司),BPX-50色谱柱(第二维)(1 m × 0.1 mm × 0.1 μm,美国SGE公司)。N-EVAP氮吹仪(美国Organomation公司);DT5-4B离心机(北京北利公司);Hei-VAP旋转蒸发器(德国Heidolph公司);PTFE滤膜(0.22 μm × 25 mm,天津津腾公司)。

1.3 仪器条件

气相色谱-高分辨质谱联用仪:离子源为EI源,电压为35 eV,离子源温度为270 ℃。采用选择离子监测(SIM)模式,分辨率>10 000。进样方式为不分流进样,进样量为1 μL。载气为氦气,流速为1.2 mL/min。

全二维气相色谱-电子捕获负化学电离源质谱联用仪:采用SIM模式。离子源温度为200 ℃,进样口和传输线的温度为280 ℃。进样方式为不分流进样,进样量为1 μL。载气为氦气,流速为0.8 mL/min。柱箱的升温程序为:初始温度100 ℃下保持1 min,以10 ℃/min升至140 ℃,然后以1.5 ℃/min升至310 ℃,保持5 min。

1.4 活性炭填料制备

将活性炭(美国Carbopack™公司)和分散剂(Celite 545,美国Sigma公司)按照18/82(m/m)混合,在摇床上充分混匀后,放入烘箱,在130 ℃下烘6 h,得到活性炭填料备用。

1.5 固体CPs样品净化

经过条件优化后,得到的最佳前处理净化方法如下:称取5 g固体CPs粉末样品,用玻璃棒搅拌至完全溶解于50 mL的DCM和HEX(V/V=1/9)混合溶剂中,加入¹³C₁₂标记的PCDD/Fs净化内标物,使用50 ℃水浴旋转蒸发器将溶液浓缩至10 mL,将溶液离心后,取上层液体经PTFE滤膜过滤得到清液,进一步用活性炭柱进行净化。

取1.5 g活性炭填料和6~8 g无水硫酸钠装填活性炭柱,先后使用30 mL甲苯和30 mL正己烷预淋洗,再用80 mL的HEX和DCM混合溶液(V/V=95/5)洗脱其中的CPs、多氯联苯及多氯萘等组分,最后用100 mL甲苯洗脱PCDD/Fs。甲苯洗脱液经旋转蒸发器浓缩至2 mL,再经第2根活

性炭柱(装填以及淋洗、洗脱方式均与第 1 根一致)净化,收集甲苯洗脱液,经旋转蒸发仪浓缩后,使用氮吹仪浓缩至 20 μL ,加入 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的 PCDD/Fs 进样内标物,待测。

1.6 液体 CPs 样品净化

经过条件优化后,得到的最佳前处理净化方法如下:取 5 g 黏稠液体 CPs 样品,溶解于 50 mL 的 DCM 和 HEX 混合溶液($V/V = 1/9$)混合溶剂中,加入 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的 PCDD/Fs 净化内标物,采用与固体 CPs 样品相似的净化方法,经 2 根活性炭净化后,加入 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的 PCDD/Fs 进样内标物,待测。

2 结果与讨论

为了达到对 CPs 工业品中所含 PCDD/Fs 浓度检测的目标,需要去除 CPs 基质的干扰,现主要通过提取溶剂优化和双重活性炭柱净化实现。CPs 工业品常见有 2 种性状:氯化度为 70% 的 CPs (70#),常温下为白色或淡黄色固体粉末;氯化度为 42% 和 52% 的 CPs (42# 和 52#),常温下为浅黄色至黄色的油状黏稠液体。对于液体样品和固体样品采用了不同的前处理净化措施。

2.1 提取溶剂的选择

由于在同一溶剂中,样品中各组分会有不同的溶解度,相同的物质在不同的溶剂中溶解度也不同,因此可以利用组分在不同溶剂中溶解度的差异,去除部分 CPs 基质的干扰。称取 15 g 的 70# 固体 CPs 粉末,量取 10 mL 不同有机试剂溶解 CPs 粉末,溶解度及未完全溶解部分的性状见表 1。

表 1 70# 固体 CPs 粉末在不同溶剂中的溶解情况

溶剂名称	溶解度/g	性状
HEX	0.19	黄色黏状固体
TOL	7.04	透明的淡黄色黏稠状液体
DCM	12.23	淡黄色液体
$V(\text{DCM})/V(\text{HEX}) = 1/1$	9.1	胶质
$V(\text{DCM})/V(\text{HEX}) = 1/9$	1.08	胶质

相对于 HEX,CPs 在 DCM 中更易于溶解,选择用 HEX 和 DCM 混合溶液作为溶剂,加入 CPs 溶解后,其中的 PCDD/Fs 进入溶剂,经过旋转蒸发后,DCM 优先挥发,CPs 基质随着溶剂蒸发析出,将 PCDD/Fs 保留在剩余溶液中,将剩余溶液进行离心过滤,CPs 固体从体系中去除。由表 1 可见,50 mL 的 DCM 和 HEX 混合溶液($V/V = 1/9$)提取

试剂中,5 g CPs 样品可以完全溶解。旋转蒸发后,在少量 DCM 组分中溶解的大量 CPs 基质去除,而 HEX 组分中溶解的 PCDD/Fs 可最大限度地被浓缩。因此选择 DCM 和 HEX 混合溶液($V/V = 1/9$)作为提取溶剂。

2.2 层析柱填料的选择

由于 CPs 烷烃的氯代衍生物,因其取代氯原子的数目及位置不同,同类物质可达上万种,会严重干扰 PCDD/Fs 的测定分析,因此需要采用层析柱净化,以达到 PCDD/Fs 与 CPs 基质分离的目的。为量化体现出层析柱净化过程对样品中 CPs 基质的去除效果,考虑到 SCCPs 本身浓度不高,LCCPs 检测难度较高,因此选择 MCCPs 作为指示物,采用全二维气相色谱-电子捕获负化学电离源质谱联用仪进行分析。

层析色谱柱法对 PCDD/Fs 的处理具有高效净化的作用,常见的填料包括氧化铝、弗罗里硅土和活性炭等。氧化铝可以单独用来去除一些弱极性物质的干扰,偏向于保留芳香族和脂肪胺类等富电子化合物,因此常用于 PCDD/Fs 的分离^[12-13],但是在湿度较大的情况下,氧化铝不稳定,吸水后容易失活,会大大影响 PCDD/Fs 的分离效果。弗罗里硅土由于其粒径大,允许大体积样品快速流过,在检测脂肪含量高的样品时有显著优势,因此不适用于大分子含量少的样品^[14]。活性炭的非极性吸附作用以及对共平面物质的保留性强,可以将含有 PCDD/Fs 的组分和 CPs 组分分离开,减少对 PCDD/Fs 测定的干扰。因此,针对 PCDD/Fs 与多氯联苯等组分的测定,层析色谱柱的填料常采用活性炭^[14-15]。经过合理装填,活性炭层析柱对 CPs 基质的去除效率见表 2。

表 2 CPs 样品中 MCCPs 基质去除效果

净化流程	MCCPs 去除效率/%	
	固体样品	液体样品
溶剂提取	54.6	
第 1 根活性炭柱	98.5	46.8
第 2 根活性炭柱	100	99.999 999

由表 2 可见,固体 CPs 样品经过溶剂提取,MCCPs 基质被大量去除;经第 1 根活性炭柱净化后,MCCPs 基质在 HEX 和 DCM 混合溶液($V/V = 95/5$)中剩余 1.5%;经第 2 根活性炭柱净化后,未

检出 MCCPs 基质,以 MCCPs 测算的去除率达到 100%。液体 CPs 由于完全溶解后,基质剩余部分处于胶状,因此不能被完全去除;经第 1 根活性炭柱净化后,MCCPs 基质在 DCM 和 HEX 混合溶液 ($V/V=1/9$)中剩余 53.2%;经第 2 根活性炭柱净化后,MCCPs 基质仅剩余 $1.8 \times 10^{-7}\%$,以 MCCPs 测算的去除率达到 99.999 999%。由上可见,经过活性炭柱净化后,固体和液体 CPs 样品中的基质都显著减少。

2.3 色谱条件与质量控制

样品前处理前,加入 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的 2,3,7,8 位氯取代的 PCDD/Fs 类毒性同系物,由于 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的化学性质与被分析组分的化学性质一致,在样品前处理过程中损失是相同的,最后根据内标物对样品中 17 种 2,3,7,8 位氯取代的 PCDD/Fs 类毒性同系物进行定量分析。17 种 PCDD/Fs 类毒性同系物的定性条件是,待测物质的保留时间需要在可利用的同位素内标物保留时间的 0.02 s 范围内,2 个监测的选择离子的同位素比值在理论比值的 15% 范围内。根据实验部分的仪器条件,得到的 17 种 2,3,7,8 位氯取代的 PCDD/Fs 同系物出峰顺序及出峰时间见图 1。

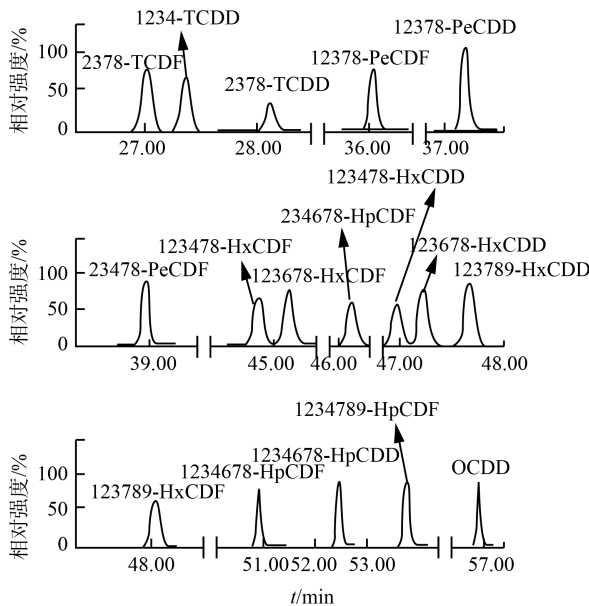


图 1 PCDD/Fs 单体分离色谱图

检出限(LOD)定义为 3 倍的信号噪音比值,研究中各物质的检出限为 0.1 ~ 3 pg/g。在仪器进样前,加入 $^{13}\text{C}_{12}$ - 1234 - TCDD (四氯二苯并二噁英)

和 $^{13}\text{C}_{12}$ - 123789 - HxCDD (六氯代二苯并呋喃) 这 2 种内标物,计算回收率,结果见表 3。由表 3 可见,15 种 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的 PCDD/Fs 内标物在固体 CPs 样品中回收率为 31.7% ~ 70.5%,因液体 CPs 样品的前处理过程不存在过滤步骤,因此在液体 CPs 样品中的回收率更高,为 50.9% ~ 97.2%,均满足《水质 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.1—2008)标准中对提取内标回收率的要求。在固体与液体 CPs 样品中均发现 $^{13}\text{C}_{12}$ - 2378 - TCDF (四氯代二苯并呋喃)的回收率偏低;在固体样品中,5,6,7 位氯取代的 PCDD/Fs 同系物之间回收率差异较小,而在液体样品中,PeCDD (五氯代二苯并二噁英)以及 PeCDF (五氯代二苯并呋喃)的回收率都达到 90% 以上。OCDD (八氯代二苯并二噁英)在液体 CPs 样品中的回收率优于在固体中的回收率。相较于多氯代二苯并呋喃,多氯代二苯并二噁英同系物具有更好的回收率。

表 3 PCDD/Fs 内标物在 CPs 样品中的回收率 %

同系物	固体样品回收率	液体样品回收率
$^{13}\text{C}_{12}$ - 2378 - TCDF	31.7	50.9
$^{13}\text{C}_{12}$ - 12378 - PeCDF	58.0	92.2
$^{13}\text{C}_{12}$ - 23478 - PeCDF	43.2	92.3
$^{13}\text{C}_{12}$ - 123478 - HxCDF	58.5	80.7
$^{13}\text{C}_{12}$ - 123678 - HxCDF	56.8	80.9
$^{13}\text{C}_{12}$ - 234678 - HxCDF	60.8	75.5
$^{13}\text{C}_{12}$ - 123789 - HxCDF	68.8	72.3
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1234678 - HpCDF	65.0	73.6
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1234789 - HpCDF	63.9	86.6
$^{13}\text{C}_{12}$ - 2378 - TCDD	55.9	77.8
$^{13}\text{C}_{12}$ - 12378 - PeCDD	59.5	97.2
$^{13}\text{C}_{12}$ - 123478 - HxCDD	67.1	75.1
$^{13}\text{C}_{12}$ - 123678 - HxCDD	66.7	73.4
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1234678 - HpCDD	70.5	85.8
$^{13}\text{C}_{12}$ - OCDD	54.0	95.6

2.4 实际样品分析

筛选全国 6 家典型化工产品公司,分别采集粉末状固体 CPs (70#) 以及黏稠状液体 CPs (52#) 共 6 个样品。采用上述方法检测 CPs 中的 PCDD/Fs,结果见图 2。由图 2 可见,6 个样品中均检出不同质量分数的 PCDD/Fs,实测质量分数为 15.8 ~ 282.7 pg/g。

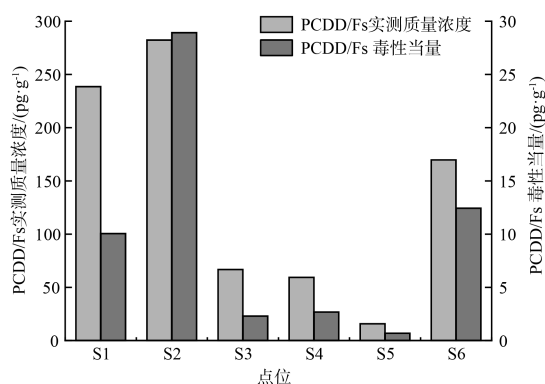


图 2 CPs 样品中 PCDD/Fs 检出情况

3 结论

采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱联用技术分离并检测了 17 种高毒性 PCDD/Fs 同系物。通过筛选溶剂,去除部分 CPs 基质,采用双活性炭柱净化样品,固体和液体 CPs 以 MCCPs 测算的去除率分别为 100% 和 99.999 999%。运用该方法测定 6 个 CPs 实际样品,均检出不同质量分数的 PCDD/Fs,毒性当量范围为 0.69 ~ 28.9 pg/g,内标回收率为 31.7% ~ 100%,能够满足国家标准方法对 PCDD/Fs 检测的要求。

[参考文献]

- [1] XU C, GAO L, ZHENG M, et al. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in commercial rubber track products and raw materials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 380(15): 1-7.
- [2] WEBER R, BELL L, WATSON A, et al. Assessment of pops contaminated sites and the need for stringent soil standards for food safety for the protection of human health[J]. Environmental Pollution, 2019, 249:703-715.
- [3] DU X, BO Y, ZHOU Y, et al. Short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins in wildlife from paddy fields in the Yangtze River Delta[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(3):1072-1080.
- [4] GUIDA Y, CAPELLA R, KAJIWARA N, et al. Inventory approach for short-chain chlorinated paraffins for the Stockholm Convention implementation in Brazil[J]. Chemosphere, 2022,

- 287;132344.
- [5] LEI R, LIU W, WU X, et al. A review of levels and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in different environmental media from China [J]. Chemosphere, 2020, 239:124685.
- [6] UNEP. Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs[S]. United Nations Environment Programme, 2013.
- [7] LEI R, XU Z, XING Y, et al. Global status of dioxin emission and China's role in reducing the emission[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418:126265.
- [8] REINER E J, CLEMENT R E, OKEY A B, et al. Advances in analytical techniques for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like PCBs[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(4):791.
- [9] DILETTI G, CECI R, BENEDICTIS A D, et al. Polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans (PBDD/Fs) in Italian food: Occurrence and dietary exposure[J]. Science of The Total Environment, 2020, 741:139916.
- [10] YANG Q, YANG L, SHEN X, et al. Organic pollutants from electric arc furnaces in steelmaking: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 19(2):1509-1523.
- [11] WANG K, GAO L, ZHU S, et al. Spatial distributions and homolog profiles of chlorinated nonane paraffins, and short and medium chain chlorinated paraffins in soils from Yunnan, China [J]. Chemosphere, 2020, 247:125855.
- [12] HAN Y, LIU W, LEI R, et al. Exposure levels of PCDD/Fs and PCBs in human blood and the transplacental transfer characteristics in cord blood of newborns near the industrialized area[J]. Chemosphere, 2022, 303(1):134995.
- [13] LI H, LIU W, TANG C, et al. Emissions of 2,3,7,8-substituted and non-2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from secondary aluminum smelters [J]. Chemosphere, 2019, 215:92-100.
- [14] POLAK-JUSZCZAK L, WASZAK I, SZLINDER-RICHERT J, et al. Levels, time trends, and distribution of dioxins and polychlorinated biphenyls in fishes from the Baltic Sea [J]. Chemosphere, 2022, 306:135614.
- [15] NATHALIE F J F V, ERIC L, PIERRE-MICHEL D, et al. Dispersion modeling as a dioxin exposure indicator in the vicinity of a municipal solid waste incinerator: a validation study [J]. Environmental Science Technology, 2006, 40(7):2149-2155.