

气相色谱-质谱法测定气雾剂中 12种氯苯类化合物的含量

韩飞¹, 郑增尧¹, 陈泽平¹, 黄秀丽², 卢任杰¹

(1. 广东省汕头市质量计量监督检测所, 广东 汕头 515041;

2. 惠州市食品药品检验所, 广东 惠州 516003)

摘要:建立了气相色谱-质谱法(GC-MS)同时测定气雾剂中12种氯苯类化合物含量的检测技术。样品中12种氯苯类化合物经石油醚萃取、硫酸净化、浓缩、定容后,经DB-WAX型毛细管色谱柱分离,质谱定量。结果表明:12种氯苯类化合物在0.1~20 μg/mL范围内呈良好的线性关系,线性相关系数 $r > 0.9996$;检出限均低于0.1 mg/kg;回收率为81.4%~95.4%,相对标准偏差为1.87%~4.23%。

关键词:GC-MS;氯苯类化合物;气雾剂;测定

中图分类号:TQ016.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.049

Determination of chlorobenzenes in aerosol products by gas chromatography-mass spectrometry

HAN Fei¹, ZHENG Zeng-yao¹, CHEN Ze-ping¹, HUANG Xiu-li², LU Ren-jie¹

(1. Guangdong Shantou Institute of Quality and Metrology Supervision Testing, Shantou 515041, China;

2. Huizhou Institute for Food and Drug Control, Huizhou 516003, China)

Abstract: An analytical method using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is established for simultaneous determination of 12 kinds of chlorobenzenes in aerosol products. 12 kinds of chlorobenzenes in the samples are successively extracted by petroleum ether, purified by sulfuric acid, condensed and dissolved in a fixed volume, which are then separated by DB-WAX glass capillary column and quantitated by Mass spectrometry. The results show that the calibration curve for 12 kinds of chlorobenzenes is linear in the range of 0.1–20 μg/mL and the linearly dependent coefficient (r) is higher than 0.9996. The detection limits are less than 0.1 mg/kg. The mean recoveries of 12 kinds of chlorobenzenes are 81.4%–95.4% with the relative standard deviation of 1.87%–4.23%.

Key words: GC-MS; chlorobenzenes; aerosol products; determination

氯苯类化合物是苯环上的氢被1个或多个氯取代的芳香族氯化物,包括氯苯、1,4-二氯苯、1,3-二氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯、六氯苯。氯苯类化合物多属于持久性有机污染物,普遍存在于大气、水体、沉积物、土壤环境中^[1],是一类物理、化学性质极为稳定,难溶或不溶于水的人工合成有机化合物,具有潜在的毒性,吸入后会引起人体的头痛、倦睡、不安和呼吸道黏膜刺激,对眼和皮肤有强烈刺激性,口服则会出现胃黏膜刺激、恶心、呕吐、腹泻、腹绞痛,并可

能引起肝肾损害^[2]。欧洲化学品管理局(ECHA)2012年初发布禁令,要求禁止在空气清新剂和厕所用品中使用1,4-二氯苯;我国国家环境保护总局已把多种氯苯类化合物列入68种重点控制的污染物名单。鉴于氯苯化合物对人们日常生活以及健康存在潜在的危害,对日用化学品气雾剂中氯苯类化合物的检测监控具有非常重要的现实意义。

目前,氯苯类化合物的常用检测方法有高效液相色谱法^[3]、气相色谱法^[4]、GC-MS^[5]。GC和GC-MS是目前测定水质、纺织品、大气固定污染源、染料等样品的主要分析方法,但未见有关GC-MS

收稿日期:2016-03-24

基金项目:广东省质监局地方标准制定计划项目[粤质监标函(2013)427号];广东省质监局科研项目[粤质检科函(2016)132号文,2016PZ20];汕头市科技计划项目[汕府科(2015)132号文,102]

作者简介:韩飞(1984-),男,博士,高级工程师,研究方向为食品质量安全与生物技术,fei.han@163.com。

法分析气雾剂中 12 种氯苯类化合物的报道。笔者将样品进行采集、石油醚萃取、硫酸净化、浓缩、定容后,建立了气雾剂中 12 种氯苯类化合物的气相色谱-质谱法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱仪,Agilent 7890A-5975C 型,美国 Agilent 公司生产;分析天平(精度 0.1 mg),MS 型,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司生产;振荡器,QYLDZ-8 型,上海乔跃电子有限公司生产;旋转蒸发器,RE52A 型,上海禾青仪器设备有限公司生产。

标准品:氯苯、1,4-二氯苯、1,3-二氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯、六氯苯,纯度均 $\geq 99\%$,购自上海安谱实验科技股份有限公司,具体信息如表 1 所示;氯化钠、石油醚、硫酸、无水硫酸钠、硫酸钠溶液、正己烷,均为分析纯,购自西陇化工股份有限公司。

表 1 12 种氯苯类化合物信息表

| 中文名称 | 英文名称 | CAS 号 | 分子式 | 相对分子质量 |
|-------------|----------------------------|----------|---|--------|
| 氯苯 | Chlorobenzene | 108-90-7 | C ₆ H ₅ Cl | 112.56 |
| 1,4-二氯苯 | 1,4-Dichlorobenzene | 106-46-7 | C ₆ H ₄ Cl ₂ | 147.00 |
| 1,3-二氯苯 | 1,3-Dichlorobenzene | 541-73-1 | C ₆ H ₄ Cl ₂ | 147.00 |
| 1,2-二氯苯 | 1,2-Dichlorobenzene | 95-50-1 | C ₆ H ₄ Cl ₂ | 147.00 |
| 1,3,5-三氯苯 | 1,3,5-Trichlorobenzene | 108-70-3 | C ₆ H ₃ Cl ₃ | 181.45 |
| 1,2,4-三氯苯 | 1,2,4-Trichlorobenzene | 120-82-1 | C ₆ H ₃ Cl ₃ | 181.45 |
| 1,2,3-三氯苯 | 1,2,3-Trichlorobenzene | 87-61-6 | C ₆ H ₃ Cl ₃ | 181.45 |
| 1,2,3,5-四氯苯 | 1,2,3,5-tetrachlorobenzene | 634-90-2 | C ₆ H ₂ Cl ₄ | 215.89 |
| 1,2,4,5-四氯苯 | 1,2,4,5-tetrachlorobenzene | 95-94-3 | C ₆ H ₂ Cl ₄ | 215.89 |
| 1,2,3,4-四氯苯 | 1,2,3,4-tetrachlorobenzene | 634-66-2 | C ₆ H ₂ Cl ₄ | 215.89 |
| 五氯苯 | Pentachlorobenzene | 608-93-5 | C ₆ HCl ₅ | 250.34 |
| 六氯苯 | Hexachlorobenzene | 118-74-1 | C ₆ Cl ₆ | 284.78 |

标准储备液:分别准确称取各氯苯类化合物标

准品 0.1 g(精确至 0.1 mg),用正己烷溶解,定容至 100 mL 容量瓶中,配制成 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准储备液, -18°C 以下保存,有效期为 6 个月。

混合标准工作液:用正己烷将各标准储备液配制成混合标准工作液。该系列标准工作液每毫升分别含各氯苯类化合物 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 μg ,本标准工作液使用时配制。

1.2 试样采集

取一罐质量为 m_1 气雾剂样品,将其置于约 $-(18 \pm 3)^\circ\text{C}$ 冰箱中 24 h 后,取出置于通风橱内,静置。用金属针状物在气雾剂罐体顶部开 1 个直径约 0.2 mm 的小孔,让推进剂由空隙缓慢挥发,待推进剂气体释放完后,将孔扩大,让推进剂全部挥发干净为止,期间用天平反复称量罐体和内容物总质量,待前后 2 次测量结果趋向恒重时(质量差不超过 5 mg),可以认为罐中推进剂已挥发干净,称其质量为 m_2 ,快速用具塞比色管收集气雾剂罐体内液体剂料部分备用,称其罐体质量为 m_3 。

1.3 试样前处理

1.3.1 萃取

准确称取剂料试样(m_0)5 g,置于分液漏斗中,加入 5 g 氯化钠,混匀后,再加入 20 mL 石油醚,轻轻振摇 1 min,放气,然后置于振荡器上振荡萃取 10 min;萃取后静置分层,上层的石油醚萃取液转移至另一分液漏斗中;残渣中再加入 20 mL 石油醚反复萃取 2 次,合并 3 次萃取液。

1.3.2 净化和浓缩

在石油醚萃取液中加入 5 mL 硫酸,开始轻轻振摇。静置分层,放出硫酸层。重复上述操作,反复净化,直至硫酸层无色为止。放出硫酸层后,加入 25 mL 硫酸钠溶液,振荡洗去残留硫酸,静置分层,放出水相层。反复洗涤水相层至溶液为中性为止。石油醚萃取液经无水硫酸钠脱水,收集石油醚层于浓缩瓶中, 40°C 水浴旋转蒸发至近干。用正己烷将浓缩液溶解并定容体积(V)至 2 mL,经有机相针式过滤头过滤,滤液供 GC-MS 测定。

1.4 色谱-质谱分析条件

色谱柱:DB-WAX 型毛细管气相色谱柱, $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$;进样口温度: 200°C ;柱温:初始温度为 40°C ,保持 1 min,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 240°C ,保持 2 min;色谱与质谱接口温度: 270°C ;质量扫描范围: $35 \sim 350\text{ amu}$;进样方式:分流,分流比为 20:1;载气:氦气,流量为 $1.0\text{ mL}/\text{min}$;进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$;溶剂延迟:3 min;离子源温度: 250°C ;四极杆

温度:150℃;电离方式:电子轰击电离(EI);电离能量:70 eV;监测方式:选择离子监测(SIM),监测离子如表2所示。

表2 12种氯苯类化合物定量和定性选择离子表

| 名称 | 保留时间/min | 特征离子 m/z (丰度比) | 定量离子 m/z |
|-------------|----------|-------------------------------|------------|
| 氯苯 | 4.80 | 112:114:77:51(100:47:13:4) | 112 |
| 1,4-二氯苯 | 7.48 | 146:111:75:50(100:30:18:8) | 146 |
| 1,3-二氯苯 | 7.87 | 146:111:75:50(100:30:17:9) | 146 |
| 1,2-二氯苯 | 8.44 | 146:111:75:50(100:32:18:8) | 146 |
| 1,3,5-三氯苯 | 8.79 | 180:145:109:74(100:23:15:14) | 180 |
| 1,2,4-三氯苯 | 10.34 | 180:145:109:74(100:25:15:14) | 180 |
| 1,2,3-三氯苯 | 11.34 | 180:145:109:74(100:24:14:12) | 180 |
| 1,2,3,5-四氯苯 | 11.99 | 216:179:108:143(100:17:12:9) | 216 |
| 1,2,4,5-四氯苯 | 12.11 | 216:179:108:143(100:17:12:9) | 216 |
| 1,2,3,4-四氯苯 | 13.50 | 216:179:108:143(100:17:11:10) | 216 |
| 五氯苯 | 14.50 | 250:215:108:178(100:19:12:8) | 250 |
| 六氯苯 | 16.76 | 284:249:142:214(100:21:19:14) | 284 |

1.5 气雾剂内容物中各氯苯类化合物的质量分数

气雾剂内容物中各氯苯类化合物的质量分数计算式:

$$W_i = [(m_2 - m_3)/(m_1 - m_3)] \times [(c_i \times V)/m_0] \quad (1)$$

其中, W_i 为内容物中氯苯类化合物 i 的质量分数; m_1 为气雾剂总质量,包括剂料、推进剂和罐体质量; m_2 为气雾剂剂料和罐体质量之和; m_3 为气雾剂罐体质量; c_i 为从标准工作曲线上查得的氯苯类化合物 i 质量浓度; V 为定容体积; m_0 为称取的剂料试样质量。

2 结果与分析

2.1 萃取溶剂的优化

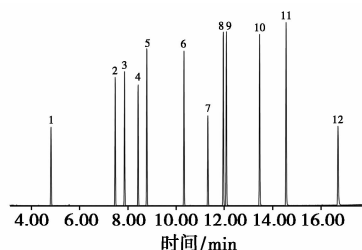
对比了石油醚、二硫化碳、正己烷、乙酸乙酯等溶剂对气雾剂中氯苯类化合物的萃取效果,结果如表3所示。从表3中可知,石油醚、二硫化碳、正己烷、乙酸乙酯等溶剂均能萃取氯苯类化合物,但提取率各不相同,其中石油醚萃取效果较佳,不仅回收率高,且杂质背景干扰少;当使用20 mL石油醚震荡提取10 min时,提取效果较佳,萃取3次后,提取率逐渐稳定;硫酸净化时,硫酸使用量是以实际样品经净化完全后,硫酸层为无色为指示而判定实际使用量。因此,确定了1.3节试样前处理方法。

表3 4种溶剂对氯苯类化合物的萃取效果

| 名称 | 回收率/% ($n=6$) | | | |
|-------------|-----------------|------|------|------|
| | 石油醚 | 二硫化碳 | 正己烷 | 乙酸乙酯 |
| 氯苯 | 92.3 | 91.8 | 84.2 | 84.3 |
| 1,4-二氯苯 | 89.4 | 87.6 | 82.5 | 78.7 |
| 1,3-二氯苯 | 79.8 | 78.9 | 80.3 | 84.1 |
| 1,2-二氯苯 | 82.0 | 87.8 | 81.8 | 84.5 |
| 1,3,5-三氯苯 | 91.7 | 84.1 | 84.2 | 88.8 |
| 1,2,4-三氯苯 | 93.0 | 89.8 | 82.7 | 83.8 |
| 1,2,3-三氯苯 | 88.2 | 87.3 | 85.1 | 84.1 |
| 1,2,4,5-四氯苯 | 84.3 | 87.4 | 85.8 | 84.5 |
| 1,2,3,5-四氯苯 | 85.7 | 80.4 | 86.7 | 88.8 |
| 1,2,3,4-四氯苯 | 85.7 | 86.4 | 86.7 | 73.8 |
| 五氯苯 | 84.3 | 82.5 | 88.8 | 86.2 |
| 六氯苯 | 88.2 | 83.0 | 84.4 | 80.8 |

2.2 色谱分析条件选择与优化

考察了DB-WAX(极性)、HP-5(非极性)和DB-1701(中等极性)不同极性色谱柱对12种氯苯类化合物的分离情况。试验结果表明:①随着色谱柱极性增强,12种氯苯类化合物的分离度逐渐增大;②采用HP-5柱,1,2,3,5-四氯苯和1,2,4,5-四氯苯2个化合物完全不能分离,而采用DB-WAX柱,2个化合物基本能够分开(如图1所示);③12种氯苯类化合物在DB-WAX色谱柱上可以得到完全分离(如图1所示),而在非极性色谱柱上分离效果差,尤其是1,2,3,5-四氯苯和1,2,4,5-四氯苯之间无法分离。因此,选择极性色谱柱DB-WAX分离氯苯类化合物,后经色谱条件优化而确定1.4节色谱-质谱分析条件。



12种氯苯类化合物的出峰顺序依次为:1—氯苯;2—1,4-二氯苯;3—1,3-二氯苯;4—1,2-二氯苯;5—1,3,5-三氯苯;6—1,2,4-三氯苯;7—1,2,3-三氯苯;8—1,2,3,5-四氯苯;9—1,2,4,5-四氯苯;10—1,2,3,4-四氯苯;11—五氯苯;12—六氯苯

图1 氯苯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子流图

2.3 线性关系与方法检出限

称取相同基质的空白试样6份,分别加入适量的标准工作溶液,制备成含氯苯类化合物质量浓度依次为0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的样品,按前处理方法进行操作测定,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线并计算线性回归方程及相关系数,结果如表4所示。再往空白试样中添加一系列质量浓度的氯苯类化合物混合标准溶液,依据信噪比($S/N=10$)测定方法检出限,结果说明,12种氯苯类化合物的检出限均低于0.1 mg/kg 。

表4 线性关系与方法检出限

| 名称 | 回归方程 | 相关系数 (R^2) | 检出限/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) |
|-------------|----------------|-------------------|--|
| 氯苯 | $Y=5.69e+003x$ | 0.99992 | 0.01 |
| 1,4-二氯苯 | $Y=5.17e+003x$ | 0.99984 | 0.02 |
| 1,3-二氯苯 | $Y=2.14e+003x$ | 0.99974 | 0.02 |
| 1,2-二氯苯 | $Y=6.11e+003x$ | 0.99996 | 0.04 |
| 1,3,5-三氯苯 | $Y=5.58e+003x$ | 0.99974 | 0.05 |
| 1,2,4-三氯苯 | $Y=2.11e+003x$ | 0.99992 | 0.04 |
| 1,2,3-三氯苯 | $Y=5.69e+003x$ | 0.99969 | 0.07 |
| 1,2,4,5-四氯苯 | $Y=5.11e+003x$ | 0.99962 | 0.03 |
| 1,2,3,5-四氯苯 | $Y=3.87e+003x$ | 0.99983 | 0.03 |
| 1,2,3,4-四氯苯 | $Y=3.14e+003x$ | 0.99985 | 0.04 |
| 五氯苯 | $Y=1.14e+003x$ | 0.99987 | 0.06 |
| 六氯苯 | $Y=2.75e+003x$ | 0.99981 | 0.05 |

2.4 回收率和精密度

选取具有代表性的气雾剂试样进行回收率和精密度试验,每个试样取18份(分3个添加水平,6个重复;3个添加水平的12种氯苯类化合物混标终质量分数依次为0.1、0.5、10.0 mg/kg),按试样处理方法处理后进行测定。试验结果表明:在添加质量分数为0.1~10 mg/kg ,气雾剂中各氯苯类化合物的回收率为81.4%~95.4%,相对标准偏差(RSD)小于4.23%。

2.5 实际样品的检测

随即选取超市中9个待售的气雾剂产品(杀虫剂、空气清新剂、除臭剂),按照笔者前处理和仪器条件进行测定,结果如表5所示。结果表明:9个试样中,检出阳性试样6个,阳性检出率为66.67%;6个不同用途的气雾剂阳性试样中,12种氯苯类化合物残留量有差异,其中杀虫剂中氯苯类化合物的残留量较高,尤其是1,4-二氯苯残留量高达

253.7 mg/kg ,这表明杀虫剂中较多地残留氯苯类化合物。

表5 实际样品的检测

| 检测项目 | 空气清新剂 | | | 杀虫剂 | | | 除臭剂 | | |
|-------------|-------|---|---|-----|------|-------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 氯苯 | — | — | — | 0.2 | 11.8 | 23.1 | 0.3 | 0.1 | 0.4 |
| 1,4-二氯苯 | — | — | — | 0.1 | 21.3 | 253.7 | — | 0.2 | 0.3 |
| 1,3-二氯苯 | — | — | — | 0.4 | 32.5 | 1.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 |
| 1,2-二氯苯 | — | — | — | 0.2 | 12.1 | 2.3 | 0.4 | — | 0.2 |
| 1,3,5-三氯苯 | — | — | — | 0.1 | 5.1 | 5.1 | — | — | 0.2 |
| 1,2,4-三氯苯 | — | — | — | — | — | 0.4 | — | — | 0.1 |
| 1,2,3-三氯苯 | — | — | — | — | — | 0.3 | — | — | 0.4 |
| 1,2,4,5-四氯苯 | — | — | — | — | 0.4 | 0.2 | — | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,5-四氯苯 | — | — | — | — | — | 0.4 | — | 0.3 | 0.1 |
| 1,2,3,4-四氯苯 | — | — | — | — | 0.3 | 1.4 | — | — | — |
| 五氯苯 | — | — | — | 0.1 | — | 4.5 | 0.1 | 0.2 | — |
| 六氯苯 | — | — | — | 0.1 | — | 0.6 | — | — | — |

注:“—”表示测定值低于检出限,即未检出。

3 结论

利用气相色谱-质谱法($GC-MS$)建立了杀虫剂、防霉剂、防蛀剂、除臭剂、空气清新剂等气雾剂中12种氯苯类化合物的检测技术。气雾剂样品中12种氯苯类化合物经石油醚萃取、硫酸净化、浓缩、定容后,经 $DB-WAX$ 型毛细管气相色谱柱分离,获得良好的分离效果,经质谱定性、标准工作曲线定量,并通过对方方法回收率、精密度、检出限等指标的研究,结果表明,该方法具有前处理简单,回收率高,精密度好,检出限低等特点,可为气雾剂中氯苯类化合物的含量测定提供一种准确有效地检测方法,为政府相关行政监督部门提供技术支持。

参考文献

- [1] 吴迪,杜青平. 室内环境中氯苯对人体健康危害的研究进展[J]. 河北农业科学,2009,13(2):73-78.
- [2] 王硕,戴炳业,张岩. 氯苯类化合物测定方法的研究现状[J]. 天津科技大学学报,2008,23(1):83-86.
- [3] 严衍珠,李仙英,胡丽芝. 用高效液相色谱法测定饮用水中痕量氯苯类化合物[J]. 化学世界,1991,46(1):24-27.
- [4] 杨丽香,宋健男,刘朝晖. 气相色谱法测定松花江水源水中氯苯[J]. 中国公共卫生,2002,18(5):614-615.
- [5] Sarrión M N, Santos F J, Galceran M T. Strategies for the analysis of chlorobenzenes in soils using solidphase microextraction coupled with gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A,1998,819(12):197-209. ■