

微池加压溶剂提取-气相色谱-质谱法定量测定 大气细粒子中的二元酸

郝亮^{1,2} 吴大朋¹ 关亚风^{*1}

¹(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023) ²(中国科学院大学 北京 100039)

摘 要 建立了微池加压溶剂提取(μ -PLE)-气相色谱-质谱测定大气细粒子中 4 种二元酸(丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸)的分析方法。采用滤膜采集 $PM_{2.5}$ 样品, 甲醇为溶剂, 在 80℃、8 MPa 压力下 μ -PLE 静态提取两次, 每次 5 min, 再用 100 μ L 甲醇冲洗一次, 得到约 500 μ L 提取液; 氮气吹干后 60℃ 硅烷化衍生 30 min, 衍生物加内标后, 直接采用 GC-MS 进行定量分析。本方法测定加标滤膜中的 4 种常见二元酸, 在 0.2 ~ 20 ng/ μ L 进样浓度范围具有良好的线性, 方法定量限为(按 $S/N=10$ 计) 0.15 ~ 0.47 ng/ m^3 , 回收率为 92% ~ 122%, 相对标准偏差 2.6% ~ 11.8%。对大连星海湾大气 $PM_{2.5}$ 样品中丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸的定量检出结果分别为 64.6、50.0、41.8 和 20.2 ng/ m^3 。

关键词 大气细粒子; $PM_{2.5}$; 水溶性有机物; 二元酸; 微池加压溶剂提取

1 引言

大气细粒子中二元酸的定量分析对于研究大气细粒子成核机理^[1~3], 理解气溶胶、云雾和气候之间关系, 以及追踪颗粒物来源^[4,5] 具有重要意义。目前, 颗粒物中二元酸的主要测定方法是气相色谱-质谱(GC-MS)法。由于二元酸极性大、沸点高, 而且易被颗粒基质紧密包裹、结合, 在分析前必须进行提取和衍生。常用的样品前处理方法^[6~8] 多采用超声辅助溶剂萃取, 后进行衍生。这些方法存在着溶剂用量大、处理时间长的局限。本实验室曾报道了 μ -PLE 提取大气颗粒物中正构烷烃^[9] 以及多环芳烃^[10] 的方法。但尚未有用此技术提取大气颗粒物中极性化合物的报道。本研究采用 μ -PLE 技术和硅烷化衍生方法, 建立大气细粒子中强极性二元酸的 GC-MS 定量分析方法。与常规的提取方法相比, 本方法提取速度快, 样品及溶剂用量少, 浓缩快速, 且受溶剂中微量杂质的影响小。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

μ -PLE 装置示意图如图 1 所示。主要由 LC-20AD 高压液相泵(日本岛津公司)、VICI 十通阀(瑞士 Valco 仪器有限公司)、100 μ L 定量管、小体积不锈钢萃取池(10 mm $\times$ 4.6 mm, i. d., 容积 200 μ L)、萃取池加热体(加热速度 100℃/min)和温度控制器等组成; 萃取池包括萃取池压帽、不锈钢筛板、聚四氟乙烯过滤膜、密封垫、样品池、萃取池套筒等部件, 详细描述参见文献[11]; QP2010SE 气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司); ZR3930- $PM_{2.5}$ 采样器(青岛众瑞智能仪器有限公司)。

甲醇(HPLC 级, 美国 Tedia 公司); N,O -二-(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺(BSTFA, 上海 EKEAR 生物技术有限公司)和三甲基氯硅烷的混合溶液(TMCS, Aladdin 上海化学试剂有限公司)。4 种二元羧酸(丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸)(分析纯, 北京化工厂)。

2.2 二元酸加标滤膜的制备

配制 1 mg/mL 二元酸甲醇标准贮备溶液; 使用时用甲醇逐级稀释。

实际 $PM_{2.5}$ 滤膜样品经 μ -PLE 反复加压溶剂提取处理, 60℃ 恒温干燥后得到保留有颗粒物却基本消除了其上所携带的有机物的滤膜, 以此作为加标滤膜的基体。在基体上添加标准溶液后, 4℃ 储存

2015-01-07 收稿; 2015-04-16 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 21275144, 21321064) 资助

* Email: guanyafeng@dicp.ac.cn

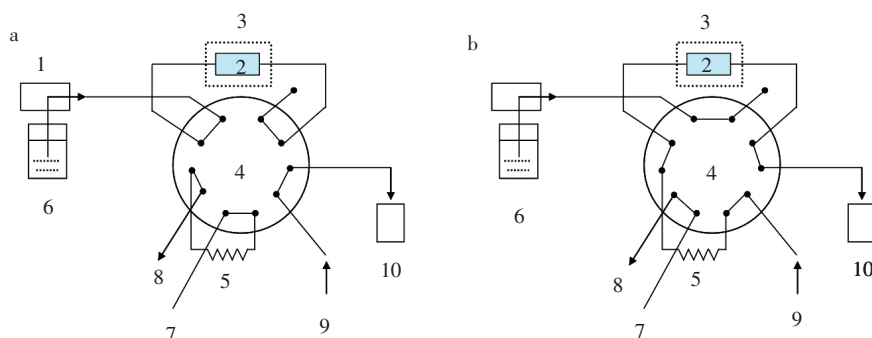


图 1 μ -PLE 装置示意图: a. 萃取; b. 收集提取液。

Fig. 1 Schematic diagram of micro-pressurized liquid extraction (μ -PLE) device: a. extraction, b. collection of extract

1. HPLC 高压泵; 2. 萃取池; 3. 萃取池加热体; 4. 十通阀; 5. 定量管; 6. 溶剂; 7. 淋洗溶剂; 8. 废液; 9. 辅助气; 10. 样品瓶。

1. HPLC pump; 2. extraction cell; 3. heater of extraction cell; 4. ten port valve; 5. loop; 6. solvent; 7. rinse solvent; 8. waste; 9. auxiliary gas; 10. sample vial.

24 h 后进行 GC-MS 分析。

2.3 $PM_{2.5}$ 样品采集

采样地点位于大连星海湾大连化学物理研究所生物楼楼顶距离地面 15 m ($38^{\circ}53'N$, $121^{\circ}37'E$); 样品收集在直径 47 mm 玻璃纤维滤膜上, 采样前玻璃纤维滤膜于 $500^{\circ}C$ 焙烧 4 h, 以除去可能吸附的有机污染物; 样品采集 24 h, 采样流量 16.7 L/min。采集的样品用铝箔包裹后放入玻璃样品瓶中于 $-4^{\circ}C$ 贮存。

2.4 样品前处理

2.4.1 提取 取 1/4 样品滤膜放入样品池中, 密封提取池。液相泵泵入溶剂加压, 加热装置加热至所设温度。提取完成后, 切换十通阀阀位, 辅助载气将提取液转移到小样品瓶中。转移过程中, 淋洗液也被推动流过提取池和管路(动态提取), 同时提取池出口的聚四氟乙烯滤膜完成对提取液的过滤。转移完成后, 切换十通阀, 开始下一轮提取循环, 辅助载气可同时对样品瓶中提取液进行氮吹。

2.4.2 衍生 向已氮吹至干的小样品瓶中加入 5 μ L 含 1% TMCS 的 BSTFA 衍生试剂和 35 μ L 异辛烷, 用带有聚四氟乙烯隔垫的样品瓶盖密封后, 放入 $60^{\circ}C$ 烘箱中反应 30 min。反应完成后取出冷却, 加入 10 μ L 10 μ g/mL 1,3,5-三氯苯异辛烷溶液作为内标, 进样 0.4 μ L, 进行 GC-MS 分析。

2.4.3 GC-MS 分析 SE-54 色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm i. d. $\times$ 0.5 μ m); 进样口: $280^{\circ}C$; 载气: 氦气; 恒流: 1 mL/min; 不分流进样; 进样量: 0.4 μ L; 升温程序: 初始温度 $80^{\circ}C$, 保持 2 min, $20^{\circ}C/min$ 升至 $280^{\circ}C$, 保持 5 min。质谱传输线温度: $280^{\circ}C$; 离子源温度: $240^{\circ}C$; 溶剂延迟: 6 min。

3 结果与讨论

3.1 提取条件的优化

低碳数的二元酸在纯水和甲醇中均能很好溶解, 但高碳数二元酸在甲醇中的溶解度较纯水更好。另外, 考虑到甲醇挥发性大, 易于蒸发浓缩, 因此本研究选择甲醇作为提取剂。

在 6 ~ 12 MPa 范围对压力进行考察, 压力设定值高于 12 MPa 时, 随温度升高, 提取池容易发生泄漏; 在 6 ~ 10 MPa 范围, 压力对提取率没有影响。很多加压溶剂提取的研究^[12, 13]表明: 在加压溶剂提取过程中, 萃取压力的作用仅限于高温下保持溶剂在液体状态。因此本研究将提取压力设定为 8 MPa, 此压力足以使所用溶剂在提取温度下保持液态, 且提取池不易发生泄漏。

在 $80^{\circ}C$ 下, 对样品连续静态萃取 3 次, 每次提取 5 min。分别测定每次萃取液中目标组分的含量。结果表明: 第一次萃取的二元酸总量占总萃取量的 50%, 前两次萃取的二元酸的含量占总萃取量的 91%。因此确定每个提取循环静态提取两次, 再用 100 μ L 甲醇冲洗一次。

根据加压溶剂提取的原理,提取温度对提取效率影响较大。对 40℃,60℃,80℃ 和 100℃ 下的提取率进行了考察,结果表明,随着提取温度从 40℃ 增加到 80℃,目标化合物的提取率也显著增加,继续升高温度到 100℃,提取率变化不大。因此,提取温度设定为 80℃。

在 80℃ 提取温度下,考察了单次静态提取时间(1,2,4 和 6 min)对提取率的影响。提取时间从 1 min 延长到 4 min,提取率也显著提高;继续延长提取时间,提取率变化不大。表明单次萃取在 4 min 内可达平衡。

3.2 衍生条件的优化

二元酸的衍生方法可分为烷基酯化法以及硅烷化法两类。烷基酯化法^[1]通常在三氟化硼的醇溶液中衍生,衍生反应完成后通过液液萃取提取纯化衍生产物,然后进样分析。硅烷化方法^[7]使用硅烷化试剂衍生,衍生完成后可直接进样分析。含 1% TMCS 的 BSTFA 是最广泛使用的硅烷化衍生试剂。考虑到烷基酯化法步骤繁琐,相对误差较大,本研究选择 1% TMCS 的 BSTFA 进行硅烷化衍生。

考察了 4 种二元酸在 30,50,60,80 及 100℃ 温度下衍生 90 min 后色谱峰面积。结果表明,60℃ 时的衍生反应产物具有较大的色谱峰面积。温度降低,峰面积减小,可能由于反应速率较慢,反应不完全;温度升高,衍生效率也有微小的下降,可能是高温加速了副反应的产生。因此,本研究的衍生温度选择为 60℃。

在 60℃ 下,考察了 0,30,60,90 及 120 min 等衍生时间对衍生产物峰面积的影响。结果表明,衍生 30 min 后,各化合物衍生产物的色谱峰面积已趋于稳定,因此,选择衍生时间为 30 min。

3.3 方法的线性范围和检出限

采用本方法测定 4 种二元酸,结果见表 1。由表 1 可知,4 种二元酸在 0.2~20 ng/μL 进样浓度范围内具有良好的线性关系;检出限(LOD)在 0.04~0.14 ng/m³ 之间;方法定量限(LOQ)在 0.15~0.47 ng/m³ 之间,测定的相对标准偏差小于 11%。

表 1 GC-MS 测定 4 种二元酸的分析参数

Table 1 Analytical performance of GC-MS for determination of 4 dicarboxylic acids

化合物 Compound	选择离子 Selected ions (<i>m/z</i>)	线性范围 Linear range (ng/μL)	回归方程 Regression equation	线性相关系数 <i>R</i> ²	加标量 Spiked (ng)	相对回收率 Relative recovery (%, RSD, <i>n</i> = 3)	LOD (<i>S</i> / <i>N</i> = 3, ng/m ³)	LOQ (<i>S</i> / <i>N</i> = 10, ng/m ³)
丙二酸 Malonic acid	233, 147	0.2~20	<i>Y</i> = 0.02 <i>X</i> - 0.18	0.9986	50	122(5.9)	0.14	0.45
					500	100(10.9)		
丁二酸 Succinic acid	247, 147	0.2~20	<i>Y</i> = 0.03 <i>X</i> - 0.76	0.9962	50	104(1.6)	0.04	0.15
					500	95(4.9)		
戊二酸 Glutaric acid	261, 147	0.2~20	<i>Y</i> = 0.0064 <i>X</i> - 0.09	0.9934	50	116(4.6)	0.14	0.47
					500	92(5.4)		
己二酸 Adipic acid	275, 147	0.2~20	<i>Y</i> = 0.0073 <i>X</i> - 0.06	0.9954	50	106(4.3)	0.06	0.20
					500	93(6.8)		

3.4 PM_{2.5} 实际样品分析

在优化的条件下对气溶胶实际样品进行了检测。图 2 为质谱全扫描模式下得到实际样品的总离子流色谱图,保留时间结合标准谱图对照进行定性分析。对一张收集有 2.2 mg PM_{2.5} 样品的滤膜,3 次平行测定的定量分析结果列于表 2 中。由表 2 可知,方法对实际样品测定的相对标准偏差在 4.6%~11.7% 之间,重复性较好。对另一张收集有 1.6 mg PM_{2.5} 样品的滤膜,加标前后的定量分析结果及计算的方法相对回收率列于表 3。由表 3 可知,方法测定实际样品的回收率在 105.4%~118.0% 之间,准确度较高,适合大气颗粒物中二元酸的分析。

表 2 大连星海湾实际样品中 4 种二元酸的浓度
Table 2 Concentration of 4 compounds in real PM_{2.5} sample collected in Dalian Xinghai Bay

化合物 Compound	平均值 Average value (ng/m ³)	RSD (%, <i>n</i> = 3)
丙二酸 Malonic acid	64.6	5.6
丁二酸 Succinic acid	50.0	4.6
戊二酸 Glutaric acid	41.8	7.1
己二酸 Adipic acid	20.2	11.7

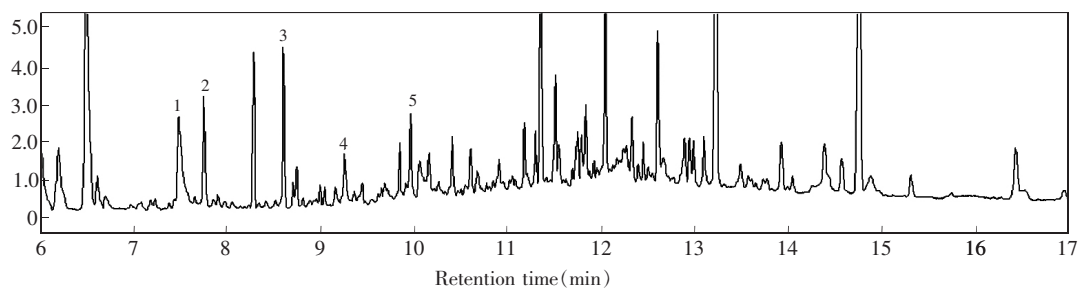


图 2 PM_{2.5}提取物衍生后的色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of extract solution of PM_{2.5} after derivatization

1. 内标物; 2. 丙二酸; 3. 丁二酸; 4. 戊二酸; 5. 己二酸。

1. Internal standard; 2. Malonic acid; 3. Succinic acid; 4. Glutaric acid; 5. Adipic acid.

4 结 论

将 μ -PLE 应用于大气细粒子中极性化合物的提取,结合硅烷化衍生以及 GC-MS 分离分析,建立了大气细粒子中 4 种二元酸的定量分析方法。方法测定实际样品的相对标准偏差小于 12%, 相对回收率在 105.4% ~ 118.0% 之间,方法定量限低于 0.5 ng/m³, 适合大气细粒子中二元酸的定量分析。

表 3 实际样品加标回收率测定

Table 3 Recovery of spiked real PM_{2.5} sample

化合物 Compound	测定初值 Found (ng/m ³)	加标量 Spiked (ng/m ³)	回收值 Total found (ng/m ³)	回收率 Recovery (%)
丙二酸 Malonic acid	13.7	33.3	50.2	109.6
丁二酸 Succinic acid	24.6	33.3	59.7	105.4
戊二酸 Glutaric acid	28.0	33.3	63.2	105.7
己二酸 Adipic acid	17.4	33.3	56.7	118.0

References

1 Kawamura K. *Anal. Chem.* ,**1993** ,65(23) : 3505 – 3511

2 Kawamura K , Kasukabe H , Barrie L A. *J. Geophys. Res. Atmos.* ,**2010** ,115(D21) : 1 – 17

3 Kawamura K , Yasui O. *Atmos. Environ.* ,**2005** ,39(10) : 1945 – 1960

4 Kumagai K , Iijima A , Shimoda M , Saitoh Y , Kozawa K , Hagino H , Sakamoto K. *Aerosol Air Qual. Res.* ,**2010** ,10(3) : 282 – 291

5 Kundu S , Kawamura K , Andreae T W , Hoffer A , Andreae M O. *J. Aerosol Sci.* ,**2010** ,41: 118 – 133

6 Pietrogrande , Bacco M C , Chierighin D S. *Anal. Bioanal. Chem.* ,**2013** ,405(2-3) : 1095 – 1104

7 Meng J , Wang G , Li J , Cheng C. *J. Atmos. Environ.* ,**2013** ,79: 582 – 589

8 Pietrogrande M C , Bacco D , Visentin M , Ferrari S , Poluzzi V. *Atmos. Environ.* ,**2014** ,86: 164 – 175

9 ZHOU Yan-Sheng , WANG Han-Wen , GUAN Ya-Feng. *Chinese J. Anal. Chem.* ,**2004** ,32(8) : 983 – 987
周延生,王涵文,关亚风. 分析化学, **2004** ,32(8) : 983 – 987

10 ZHOU Yan-Sheng , LIU Wen-Ming , ZHAO Jing-Hong , GUAN Ya-Feng. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2005** , 33 (9) : 1231 – 1234
周延生,刘文民,赵景红,关亚风. 分析化学, **2005** ,33(9) : 1231 – 1234

11 GUAN Ya-Feng , LIAN Mei , LI Jin-Xiang , ZHAO Jing-Hong. *C. N. Patent* ,200610047765. 6 ,**2006**
关亚风,廉玫,李金祥,赵景红. 中国专利,200610047765. 6 ,**2006**

12 Michele M S , Elizabeth M G , Stephen A W. *Anal. Chem.* ,**2012** ,84(19) : 8222 – 8231

13 Ramos L , Vreuls J J , Brinkman U T. *J. Chromatogr. A* ,**2000** ,891(2) : 275 – 286

