

液相色谱-质谱联用分析土壤中的 双(2-羟乙基)亚砜

钟近艺*, 刘景全, 周世坤

(中国人民解放军防化研究院, 北京 102205)

摘要 建立了液相色谱-质谱联用技术测定土壤中双(2-羟乙基)亚砜的方法。对影响检测灵敏度的流动相组成、流速、探头温度等因素进行了优化, 在优化实验条件下, 方法线性范围在 0.05~20 mg/L 之间, 最低检测质量浓度为 0.025 mg/L (S/N > 3), 对比了 3 种萃取剂对 4 种土壤中的双(2-羟乙基)亚砜的萃取率, 结果表明, 用水作萃取剂的萃取效果最佳, 回收率在 92% 以上, RSD 均小于 4%。

关键词 液相色谱-质谱, 双(2-羟乙基)亚砜

中图分类号: O657.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2004)08-0082-03

双(2-羟乙基)亚砜(Bis(2-hydroethyl)sulfoxide, TDG-sulfoxide)是糜烂性毒剂芥子气的相关化合物, 建立环境中的双(2-羟乙基)亚砜的检测方法, 对于化学毒剂控制和化学核查是十分有意义的, 目前, 对双(2-羟乙基)亚砜的检测主要采用以气相色谱(GC)作为分离手段的一系列鉴定技术, GC 分析的主要缺点是需经提取、蒸干、衍生等多步骤才能得到可靠的定性数据, 而液相色谱(LC)可在萃取后不必衍生化的情况下得以直接进行分析, 不仅大大减少了分析步骤和时间, 而且避免了诸多后生物的形成。本文采用液相色谱-质谱技术对双(2-羟乙基)亚砜进行了分析, 并将此方法用于土壤中该目标化合物的检测。结果表明, 所建立的方法快速、简便, 适于分析土壤等环境基质中的双(2-羟乙基)亚砜。

1 实验部分

1.1 仪器与操作条件

Platform II HPLC-MS 联用仪(英国 Micromass 公司), 日本 Jasco PU-980 二元 HPLC 高压输液泵, 日本 Jasco DG-980-50 三线脱气机。色谱条件: 固定相 Supelco discovery C₁₈ 色谱柱(150 mm × 2.1 mm × 5 μm), 流动相: V(乙腈)/V(水)=40:60, 60:40, 80:20, 流速 0.2 mL/min, 进样量 10~20 μL。质谱

条件: 采用大气压化学电离质谱(APCI+ - MS)进行检测, 电晕电压 3.20 kV, HV 透镜 0 kV, 倍增 650, 锥体分离器透镜补偿 5 V, 探头温度 200~500 °C, 源温 100~200 °C, 屏蔽气 50 L/h, 干燥气 200 L/h, 锥电位 20 V。扫描方式: 全扫描、选择离子扫描。

1.2 试剂

双(2-羟乙基)亚砜标准样品: 自合成(GC 测定其纯度大于 95%); 乙腈(色谱纯, 美国 FISHER 公司); 水为亚沸蒸馏水; 氮气(纯度 99.999%, 北京氮普北分气体工业有限公司)。

1.3 土壤

ESS 系列土壤, 国家环境监测总站, 包括 ESS-1(采自长春地区的黑钙土), ESS-2(采自大连地区的棕壤), ESS-3(采自长沙地区的红壤), ESS-4(采自北京的褐土)土壤。

1.4 实验方法

1.4.1 电离条件的选择 采用 L₉3⁴ 正交实验对 10 mg/L 的双(2-羟乙基)亚砜针对 4 种因素, 包括流动相组成、探头温度、源温及进样量进行优化选择, 用极差分析法^[1] 分析上述 4 种因素对双(2-羟乙基)亚砜电离的影响。L₉3⁴ 正交设计表如表 1 所示。

* 收稿日期 2003-08-21, 修订日期 2003-11-06

作者简介 钟近艺(1975-), 女, 助理研究员

— 82 — 万方数据

1.4.2 土壤中双(2-羟乙基)亚砜的测定 称取2.0 g 土壤于具塞锥形瓶中,加入2 mg/L 的目标化合物 $2 \mu\text{L}$,在室温下放置2 h 后,加入5 mL 萃取剂,用超声振荡器振荡10 min,移取上层土壤溶液离心(10000 rpm,15 min),上清液用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液待测。分别以乙腈、甲醇、水3种试剂为萃取剂,考察对4种土壤中双(2-羟乙基)亚砜的萃取率。

表 1 双(2-羟乙基)亚砜的正交设计表

Tab. 1 Experimental design

水平	流动相组成 (A)	探头温度 (B)	源温 (C)	进样量 (D)
1	80:20	400 °C	150 °C	15 μL
2	40:60	500 °C	100 °C	20 μL
3	60:40	200 °C	200 °C	10 μL

2 结果与讨论

2.1 电离条件的优化

影响质谱检测灵敏度的因素主要包括流动相组成、源温、流速、进样量等^[2,3],为了从多种可控因素中找出主要因素,并通过这些主要因素进行控制来提高质谱检测的灵敏度,本文主要利用极差分析法对双(2-羟乙基)亚砜进行电离优化,分析结果见表2。

表 2 双(2-羟乙基)亚砜电离条件的优化结果

Tab. 2 Optimum condition

电离条件	(A)	(B)	(C)	(D)
k_1	11.90	9.49	12.36	10.88
k_2	11.08	3.97	9.94	10.62
k_3	7.45	16.97	8.14	8.93
极差	4.45	13.00	4.22	1.95
优方案	80:20	200	150	15

从表2可以得出结论,各因素对双(2-羟乙基)亚砜电离的影响大小次序是探头温度(B)>流动相组成(A)>源温(C)>进样量(D)。最优电离条件为:探头温度200 °C,流动相组成80:20,源温150 °C,进样量15 μL 。

2.2 线性范围、检出限和精密度

在优化的条件下,对0.05~20 mg/L 范围内的万方数据

双(2-羟乙基)亚砜标准溶液进行检测,为提高灵敏度,质谱采用选择离子方式,记录色谱图、样品峰面积(A_s),以 A_s 对质量浓度 ρ 进行线性回归,得到双(2-羟乙基)亚砜标准曲线回归方程: $A_s = 210446\rho - 4459.8$,相关系数 $r = 0.9999$ 。按3倍信噪比测定其最低检测质量浓度,即检出限为0.025 mg/L。对2 mg/L 的双(2-羟乙基)亚砜标准溶液重复测定6次, RSD为2.6%。

2.3 土壤中双(2-羟乙基)亚砜的测定

以双(2-羟乙基)亚砜为目标化合物,测定了4种土壤中3种萃取剂对双(2-羟乙基)亚砜的萃取率。结果表明,以水为萃取剂时,4种土壤中目标化合物的萃取率最高,乙腈次之,甲醇最差。表3是以水为萃取剂时,4种土壤中目标化合物的萃取率。

表 3 4种土壤中双(2-羟乙基)亚砜的萃取率

Tab. 3 Recovery of TDG-sulfoxide in four soils samples

土壤	萃取率/%	平均值/%	RSD/%
ESS-1	96.4 95.9 92.1	94.8	2.5
ESS-2	90.9 95.9 97.9	94.9	3.8
ESS-3	108.4 ,107.6 ,106.6	107.5	0.8
ESS-4	90.2 92.5 94.0	92.2	2.1

3 结论

本文建立了高效液相色谱-质谱联用测定土壤中双(2-羟乙基)亚砜的方法,研究了影响检测灵敏度的色谱及质谱条件,结果表明,高效液相色谱-质谱联用可满足土壤中低浓度化学毒剂相关化合物分析的需要。LC-MS 因减少了样品制备过程,对未知的水样和以水做提取剂获得的样品提供了一种更为快速而便利的方法。

参考文献

- [1] 陈魁. 试验设计与分析. 北京: 清华大学出版社, 1996
- [2] Robin M Black, Robert W Read. Journal of Chromatography A, 1997, 759 : 79
- [3] Robert W Read, Robin M Black. Journal of Chromatography A, 1999, 862 : 169

Determination of bis(2-hydroethyl)sulfoxide in soil by liquid chromatography-mass spectrometry

ZHONG Jin-yi , LIU Jing-quan and ZHOU Shi-kun (Institute of Chemical Defence , Beijing 102205), Fenxi Shiyanshi 2004 ,23(8):82~84

Abstract :A method for determination of bis(2-hydroethyl)sulfoxide by liquid chromatography-mass spectrometry was developed. The detection conditions were optimized. Under the optimum conditions , the linear range

was from 0.05 and 20 mg/L with the detection limit of 0.025 mg/L. The method was used for the determination of bis(2-hydroethyl)sulfoxide in soil samples. The recovery was above 92% and RSD was below 4% .

Keywords :Bis(2-hydroethyl)sulfoxide ; Liquid chromatography-mass spectrometry