

超声波萃取—气相色谱/质谱法测定土壤中 15 种 Pops 类有机氯农药

李娟,章勇
(江苏省环境监测中心,江苏 南京 210036)

摘要:用探头式超声波萃取仪、己烷/丙酮混合溶剂提取土壤中的 15 种 Pops 类有机氯农药(包括六氯苯、七氯、六六六、氯丹、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、灭蚊灵、滴滴涕),萃取溶液经氟罗里硅土柱净化、氮吹浓缩,用气相色谱/质谱仪(GC-MS)进行测定。方法检出限 0.4~1.4 μg/kg,空白样品有机氯农药加标回收率为 52.8%~118%、有机氯标记替代物回收率为 71.0%~122%,RSD 为 6.8%~16.5%。

关键词:有机氯农药;气相色谱/质谱法;土壤

中图分类号:O 657 **文献标识码:**B **文章编号:**1674-6732(2010)-06-0011-04

Determination of Fifteen Organo-chlorine Pesticides of Pops in Soil Using Ultrasonic Wave Extraction and GC/MS

LI Juan, ZHANG Yong
(Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

ABSTRACT: Fifteen Organo-chlorine Pesticides of Pops in soil were extracted by ultrasonic wave extraction, and purified by Florisil column followed with N₂ concentration. It finally analyzed by GC/MS. The blank recovery is 52.8%~118% and the Cl-labelled recovery is 71.0%~122%. The detection limit of the method is 0.4~1.4 μg/kg and RSD is 6.8%~16.5%.

KEY WORDS: organo-chlorine pesticides; GC/MS; soil

有机氯农药是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素^[1],尽管中国和世界多数国家已经停止了多数高毒性有机氯农药的生产和使用,但由于其结构稳定、难氧化、难分解的特性,有机氯农药在环境中的转化、残留还将持续相当长的一段时期。

目前中国关于土壤中 Pops 类有机氯农药测定的监测方法标准,仅有“土壤质量 六六六 滴滴涕的测定 气相色谱法”^[2]。该方法仅针对六六六和滴滴涕这 2 类化合物,而未涉及目前已成为国际环境关注热点的其他 Pops 类有机氯农药;同时由于采用的是单柱单检测器气相色谱法,对于背景比较复杂的土壤样品分析往往在定性、定量的准确性方面存在一定的缺陷。笔者采用探头式超声波萃取装置^[3],用混合溶剂提取土壤中的 Pops 类有机氯农药,萃取溶液经氟罗里硅土柱净化^[4],氮吹浓缩,用气相色谱/质谱(GC-MS)法测定土壤中的 15 种 Pops 类有机氯农药(包括六六六、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、灭蚊灵、滴滴涕)。经全程空白样品加

标、实际土壤样品有机氯标记物加标、标准土壤样品测试分析等实验验证,方法取得了较好的分析效果。

- ### 1 实验
- #### 1.1 主要仪器和试剂
- 探头式超声波萃取仪:美国 VWR 公司 FS-450;氮吹浓缩仪:美国 Orignomation 公司 N-EVP115;气相色谱/质谱联用仪:美国安捷伦公司 Agilent 6890/5975c。
- 正己烷:农残级;丙酮:农残级;无水硫酸钠:优级纯;Florisil 硅土柱:1 g, 6 mL, SUPELCO;有机氯混合标准样品:含六氯苯等 15 种目标化合物,100 mg/L, Dr. Ehrenstirfer;邻硝基溴苯:

收稿日期:2010-06-04;修订日期:2010-06-22
基金项目:国家高新技术研究发展计划(863 计划)项目(2007AA061602)。
作者简介:李娟(1973—),女,高级工程师,硕士,从事环境监测有机分析及研究工作。

200 mg/L, ACCUSTANDARD; α -六六六- D_6 标准溶液: 10 mg/L, Dr. Ehrenstirfer; γ 六六六- D_6 标准溶液: 10 mg/L, Dr. Ehrenstirfer; α -氯丹- D_4 : 10 mg/L, Dr. Ehrenstirfer; p, p'-DDT- D_8 标准溶液: 10 mg/L, Dr. Ehrenstirfer; p, p'-DDT: 200 mg/L, ACCUSTANDARD。

1.2 色谱条件

色谱柱: DB-5 s(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m); 进样口温度: 270 $^{\circ}$ C, 不分流进样, 40 mL/min @ 0.75 min; 柱温: 40 $^{\circ}$ C (保持 2 min), 以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C (保持 9 min), 以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C; 柱流速(He 气): 1.0 mL/min; 离子源: 230 $^{\circ}$ C; 四级杆: 150 $^{\circ}$ C; 接口温度: 270 $^{\circ}$ C。

1.3 测定步骤

在干净的玻璃烧杯中称取 5.0 g 新鲜土壤样品(可根据实际土壤样品中待测组分的实际浓度适当增加或减少取样量), 加入等量无水硫酸钠并混合研磨脱水, 再加入 1.0 μ g 有机氯农药标记化合物(包含 α -六六六- D_6 、 γ 六六六- D_6 、 α -硫丹- D_4 、p, P'-DDT- D_8)作为全程分析的替代物; 加入 30 mL 正己烷/丙酮(体积比 1:1), 用 450 W 功率探头式超声波萃取仪, 室温下连续超声萃取 5 min, 倾出萃取溶液。上述萃取过程重复 3 次, 合并萃取溶液, 用无水硫酸钠除水, 用氮气浓缩装置浓缩至体积低于 2 mL, 置换溶剂为正己烷体系。

取约 12 mL 正己烷/丙酮溶液(体积比 9:1)洗涤活化氟罗里硅土柱, 保持小柱头浸润状态, 将上述正己烷浓缩液转移到小柱上, 弃去馏出液。用正己烷/丙酮溶液(体积比 9:1)洗涤接收约 8 mL 到浓缩管。氮吹浓缩准确定容至 1.0 mL 后, 加入 1.0 μ g 邻硝基溴苯内标溶液, 将上述溶液取入 1.5 mL 自动进样瓶中, 用气相色谱/质谱(GC-MS)选择离子模式进行分析。

1.4 标准曲线绘制

配制质量浓度分别为 10, 25, 50, 100, 200, 500 μ g/L 的有机氯农药标准曲线系列溶液, 并分别加入邻硝基溴苯内标溶液使内标质量浓度均为 1.0 mg/L。

1.5 气相色谱的系统检查

在样品分析前, 用 1.0 mg/L p, p'-DDT 进行气相色谱的系统检查。p, p'-DDT 容易降解成 p, p'-DDD 和 p, p'-DDE, 当 DDT 的降解量 $\leq$ 20 % 时

系统检查合格, 可满足分析测定要求。

DDT 的降解率 = (DDE + DDD) 的峰面积 / (DDE + DDD + DDT) 的峰面积 $\times$ 100%。

1.6 选择离子扫描谱图

200 μ g/L 有机氯农药标准溶液气相色谱/质谱联用(GC-MS)选择离子扫描谱图如图 1。

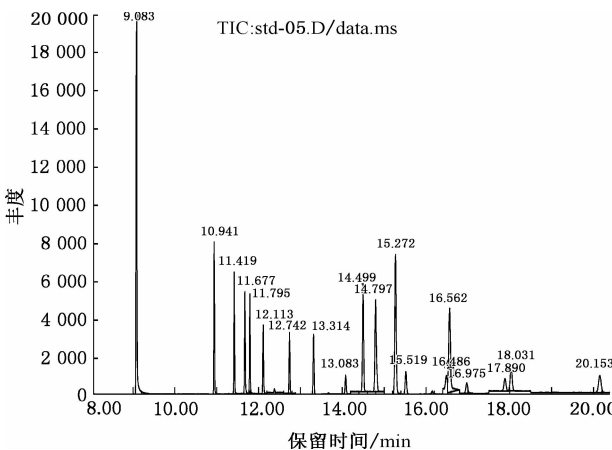


图 1 200 μ g/L 有机氯农药标准溶液 GC-MS 选择离子扫描谱图

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药测定的保留时间及目标离子

有机氯农药色谱分析的出峰顺序、保留时间。以及质谱分析扫描目标离子见表 1。

表 1 有机氯农药色谱分析出峰顺序及扫描目标离子

目标化合物	出峰顺序	保留时间/min	定量离子	辅助定性离子
邻硝基溴苯	峰 1	9.08	201	203/171
六氯苯	峰 2	10.94	284	282/249
α -六六六	峰 3	11.42		
β -六六六	峰 4	11.68		
γ -六六六	峰 5	11.80	219	217/111
δ -六六六	峰 6	12.11		
七氯	峰 7	12.74	272	274/100
艾氏剂	峰 8	13.31	263	265/293
γ -氯丹	峰 9	14.50	373	375/272
α -氯丹	峰 10	14.80	373	375/272
p, p'-DDE	峰 11	15.27	318	316/246
狄氏剂	峰 12	15.52	263	265/277
异狄氏剂	峰 13	16.15	263	265/279
p, p'-DDD	峰 14	16.56	235	237/165
p, p'-DDT	峰 16	18.03	235	237/165
灭蚁灵	峰 17	20.15	272	274/237

2.2 相对响应因子及检出限

以邻硝基溴苯为内标物来计算 15 种 Pops 类有机氯农药的平均响应因子(RF)。

$$RF = (Ax/Ais) \times (Cis/Cx)$$

式中： Ax ——目标化合物特征离子峰面积； Ais ——内标化合物特征离子峰面积； Cis ——内标

化合物浓度； Cx ——目标化合物的浓度。

在空白石英砂上加入上述 Pops 类有机氯农药标准溶液 100 ng, 经与样品完全相同的萃取、净化、浓缩等步骤处理后, GC-MS 平行分析 7 次, 按照标准偏差的 3 倍值计算检出限。15 种 Pops 类有机氯农药的检出限为 2.3 ~ 6.8 ng, 以取样量 5.0 g 计, 在土壤中的检出限为 0.4 ~ 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 2)。

表 2 Pops 类有机氯农药及其降解产物 GC-MS 分析相对响应因子

目标化合物	不同质量浓度下的相对响应因子 RF						检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	10 $\mu\text{g}/\text{L}$	25 $\mu\text{g}/\text{L}$	50 $\mu\text{g}/\text{L}$	100 $\mu\text{g}/\text{L}$	200 $\mu\text{g}/\text{L}$	平均	
α -六六六	1.62	1.78	1.76	1.75	1.95	1.77	0.9
六氯苯	7.86	8.20	8.42	8.54	8.74	8.35	0.6
β -六六六	1.62	1.66	1.73	1.80	1.95	1.75	0.7
γ -六六六	1.34	1.37	1.38	1.52	1.69	1.46	0.9
δ -六六六	1.11	1.09	1.14	1.20	1.44	1.20	0.4
七氯	1.20	1.17	1.11	1.13	1.18	1.16	0.9
艾氏剂	1.53	1.37	1.55	1.47	1.60	1.50	0.7
γ -氯丹	2.73	2.66	2.72	2.87	3.19	2.83	0.5
α -氯丹	2.36	2.44	2.43	2.60	2.90	2.55	0.5
p,p'-DDE	2.73	2.70	2.89	3.04	3.47	2.97	0.6
狄氏剂	0.83	0.81	0.82	0.81	0.82	0.82	1.1
异狄氏剂	0.40	0.50	0.47	0.50	0.51	0.48	1.4
p,p'-DDD	3.01	3.33	3.67	3.95	3.10	3.41	0.5
p,p'-DDT	1.25	1.57	1.47	1.73	2.07	1.62	0.8
灭蚊灵	4.53	4.28	4.54	4.67	5.03	4.61	0.6

2.3 精密度与加标回收率

在空白石英砂上加入 100 ng Pops 类有机氯农药标准样品, 与样品完全相同步骤进行处理和分析, 计算回收率。Pops 类有机氯农药回收率为 52.8% ~ 118%, 变异系数 6.8% ~ 16.5%(表 3)。

表 3 Pops 类有机氯农药分析精密度与加标回收率

目标化合物	加标量/ng	回收率/%	精密度/%
α -六六六	100	84.0 ~ 105.0	14.2
六氯苯	100	52.8 ~ 88.3	12.3
β -六六六	100	67.3 ~ 90.3	11.3
γ -六六六	100	73.8 ~ 107.0	14.6
δ -六六六	100	62.1 ~ 84.0	6.8
七氯	100	79.1 ~ 118.0	14.2
艾氏剂	100	87.7 ~ 101.0	10.9

续表 3

目标化合物	加标量/ng	回收率/%	精密度/%
γ -氯丹	100	82.3 ~ 92.2	8.4
α -氯丹	100	82.4 ~ 96.3	7.7
p,p'-DDE	100	86.1 ~ 92.4	10.4
狄氏剂	100	102.0 ~ 117.0	15.4
异狄氏剂	100	88.8 ~ 113.0	16.5
p,p'-DDD	100	79.9 ~ 109.0	9.0
p,p'-DDT	100	86.7 ~ 111.0	13.3
灭蚊灵	100	79.0 ~ 96.2	10.3

2.4 有机氯农药标记替代物回收率

在空白石英砂上加入 1.0 μg Pops 类有机氯标记替代物标准样品, 与样品完全相同步骤进行处理和分析, 计算回收率。试验结果, 回收率为 71.0% ~ 122%(表 4)。

表 4 Pops 类有机氯标记替代物加标回收率

目标化合物	定性定量离子	加标量/ μg	回收率/%
α -六六六- D_6	224/224/185/187	1.0	71.0 ~ 90.5
γ -六六六- D_6	224/224/185/187	1.0	74.1 ~ 107
α -硫丹-D4	263/265/272/274	1.0	76.2 ~ 116
P,P'-DDT-D8	243/245/173/290	1.0	78.3 ~ 122

2.5 实际样品检测

实际样品加标测定,GC-MS 选择离子扫描谱图如图 2。

2.6 标准土壤样品分析

从标准土壤样品(SPG 公司 121473)分析结果看,对 15 种 Pops 类有机氯农药分析结果全部在控制结果范围内。

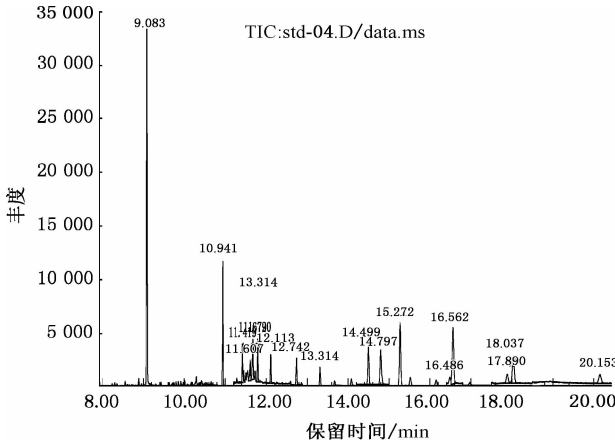


图 2 实际样品加标 100 ng 的 Pops 类有机氯农药 GC-MS 选择离子扫描谱图

表 5 标准土壤样品分析结果

目标化合物	标准样品控制范围			本方法测定	
	保证值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	相对标准偏差/%	控制值范围/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	与保证值相对偏差/%
α -六六六	150 ± 11.6	40.2	64.1 – 305.0	106.0	29.3
六氯苯	—	—	—	—	—
β -六六六	80.4 ± 6.13	28.7	17.9 – 190.0	101.8	26.6
γ -六六六	—	—	—	—	—
δ -六六六	161 ± 12.5	45.7	55.2 – 329.0	151.0	6.2
七氯	—	—	—	—	—
艾氏剂	171 ± 13.5	44.4	77.1 – 344.0	103.0	39.8
γ -氯丹	252 ± 16.6	60.2	179.0 – 540.0	250.0	0.8
α -氯丹	150 ± 11.6	51.7	107.0 – 417.0	172.0	14.7
4,4'-DDE	66.6 ± 4.97	25.5	25.5 – 145.0	75.8	13.8
狄氏剂	282 ± 21.9	72.9	177.0 – 615.0	257.0	8.9
异狄氏剂	260 ± 17.5	63.4	202.0 – 582.0	317.0	21.9
4,4'-DDD	160 ± 12.9	46.2	85.6 – 363.0	207.0	29.4
4,4'-DDT	237 ± 18.7	75.9	98.9 – 555.0	195.0	17.7
灭蚁灵	206 ± 15.9	83.6	36.7 – 539.0	316.0	53.4

3 结论

土壤样品中的 Pops 类有机氯农药经过超声波萃取、氟罗里硅土柱净化、氮吹浓缩和 GC/MS 选择离子扫描分析,取得了良好的回收率、灵敏度、精密度和检出限。分析方法检出限 0.4 ~ 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,空白样品有机氯农药加标回收率 61.8% ~ 114%,有机氯标记替代物回收率 71.0% ~ 122%,RSD7.3% ~ 16.5%。方法适用于环境土壤样品中 Pops 类有机氯农药残留的分析和测定。

[参考文献]

[1] 李金. 有害物质及其检测[M]. 北京:中国石化出版社,2002. 6:163-170.

[2] GB/T 14550—93,土壤质量 六六六滴滴涕的测定 气相色谱法[S].

[3] EPA 3550, Ultrasonic Extraction[S].

[4] EPA 3620c, Florisil cleanup[S].