

# 加速溶剂萃取-气相色谱/串联质谱法测定土壤中 20 种有机氯农药

胡恩宇, 杨丽莉, 王美飞, 吴丽娟  
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

**摘要:** 建立了用加速溶剂萃取法(ASE)提取、气相色谱-串联质谱法分析土壤中 20 种有机氯农药的方法。用正己烷和丙酮(1:1, V/V)的混合溶剂为提取剂, 萃取温度 100℃, 压力 1 500 psi, 静态提取 10 min, 循环提取 2 次, 提取液经石墨化碳黑固相萃取柱净化, 浓缩后进行 GC-MS/MS 测定, 外标法定量。试验结果表明, 采用串联质谱多反应监测模式, 降低了背景干扰, 当取 5 g 土壤时, 有机氯农药的检出限在 0.1 ~ 3.0 μg/kg 之间, 低浓度水平(8 μg/kg)的基体加标回收率为 70.3% ~ 134%, 相对标准偏差 < 23%。测定方法背景干扰低, 灵敏度高, 适合土壤中 20 种有机氯农药残留的同时测定。

**关键词:** 气相色谱/串联质谱; 有机氯农药; 土壤

中图分类号: X833

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-06-0024-04

## Determination of 20 Organochlorine Pesticides in Soils Using Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry Coupled with Accelerated Solvent Extraction

HU En-yu, YANG Li-li, WANG Mei-fei, WU Li-juan  
(Nanjing Environmental Monitoring Central Station, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**ABSTRACT:** A method was developed for the determination of 20 organochlorine pesticides in soils based on accelerated solvent extraction(ASE) and gas chromatography-tandem mass spectrometry(GC-MS/MS). Organochlorine pesticides were extracted with n-hexane-acetone(1:1, V/V) solution with the extraction temperature of 100℃ and the pressure of 1 500 psi. After the static extraction for 10 min of 2 circulation, the extracts was cleaned up by Carbon solid-phase extraction (SPE) column. The detection of 20 Organochlorine pesticides was carried out by GC-MS/MS in the multi-reacting monitoring (MRM) mode using external standard method. When sample amount was 5 g, the detection limit was between 0.1 ~ 3.0 μg/kg. When the spiked concentration was at low level (8 μg/kg), the average recoveries were in the range of 70.3% ~ 134% and the average standard deviations (RSDs) were less than 23%. The method possesses low background and high sensitivity. It can be applied to the routine analysis of the 20 Organochlorine pesticides in soils.

**KEY WORDS:** GC-MS/MS; organochlorine pesticides; soils

有机氯具有很高的雌激素活性, 会对人体健康产生不良影响。因此有必要建立准确定性、定量的有机氯分析方法。

土壤中有机氯农药的提取方法有索氏提取、超声波提取、微波萃取、加速溶剂萃取等<sup>[1-4]</sup>。其中加速溶剂萃取法因溶剂消耗量少, 自动化程度高, 已经成为美国 EPA 的标准前处理方法<sup>[5]</sup>。有机氯农药常见的分析方法是气相色谱法, 采用电子捕获检测器时, 方法灵敏度高, 但对于基质复杂的样品, 容易出现假阳性; 单极质谱检测器也常用于有机氯农药的分析, 虽然定性功能增强, 但灵敏度相对较低<sup>[5]</sup>。笔者采用加速溶剂萃取法提取, 借鉴文献<sup>[6,7]</sup>的气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS), 通

过多反应监测(MRM)模式, 分析土壤中的有机氯农药, 降低了基质效应和背景干扰, 提高了分析灵敏度、分析对象涵盖了 POPs 规定的大部分有机氯农药种类, 适用于土壤有机氯农药残留监测。

### 1 试验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A-7000B 气相色谱-串联质谱仪; Dionex 公司 ASE200 加速溶剂萃取仪; 美国

收稿日期: 2012-10-01; 修订日期: 2013-08-14

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目(1102)。

作者简介: 胡恩宇(1977—), 女, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

Caliper Turbo II 型氮吹浓缩仪; Supelco Envi - Carb 固相萃取柱(500 mg/6 mL); 正己烷、二氯甲烷、丙酮:农残级, Merck 公司; 浓硫酸:优级纯; 无水硫酸钠:分析纯, 使用前于 500℃ 烘烤 6 h。

20 种有机氯混合标准溶液:  $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、七氯、艾氏剂、外-环氧七氯、反式-氯丹、硫丹(I)、顺式-氯丹、*p,p'*-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹(II)、*p,p'*-DDD、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、*p,p'*-DDT、异狄氏剂酮、甲氧滴滴涕混合标准溶液(2000  $\mu\text{g/mL}$ , Cerilliant 公司)。

### 1.2 样品前处理

取 5 g 自然晾干土壤于研钵中, 加适量无水硫酸钠, 充分研磨后, 装入底部事先放一片纤维滤膜的 33 mL 萃取池中, 按步骤 1.3.1 萃取, 萃取液中加入 10 mL 2% 无水硫酸钠, 弃去水相, 有机相通过装有无水硫酸钠的漏斗, 用 5 mL 正己烷清洗漏斗, 合并有机相并氮吹浓缩至约 6 mL 后, 用 Cleanert PestiCard 石墨化碳柱(事先用 6~8 mL 甲苯活化至流出液无色)净化, 直接收集流出液, 再用 6 mL 甲苯淋洗, 合并洗脱液浓缩至 1 mL 后上样分析。

### 1.3 试验条件

#### 1.3.1 加速溶剂萃取条件

萃取溶剂: 正己烷/丙酮 ( $V/V = 1:1$ ); 萃取温度: 100℃; 加热时间: 5 min; 静置萃取时间: 5 min; 60% 池体积冲洗吹扫时间: 120 s, 循环 3 次。

#### 1.3.2 色谱条件

色谱柱: DB-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度: 260℃; 色谱柱温度: 160℃, 保持 0 min, 以 10℃/min 的速率升至 230℃, 再以 5℃/min 的速率升至 230℃, 保持 3 min; 载气: 氦气(纯度 > 99.999%); 柱内流速: 1.0 mL/min; 分流比: 3:1; 进样体积: 1.0  $\mu\text{L}$ 。

#### 1.3.3 质谱条件

离子源: 电子轰击(EI)离子源; 监测模式: 多反应监测(MRM); 离子源温度: 250℃; 碰撞气氮气(纯度 > 99.999%) 流速: 1.5 mL/min; 冷却气氮气(纯度 > 99.999%) 流速: 2.25 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 净化条件的选择

有机氯农药残留分析的净化多采用浓硫酸磺化法、固相萃取法、GPC 净化法。GPC 净化法仪器成本高, 试剂消耗量大, 耗时较长, 不宜推广。笔者

分别试验了浓硫酸磺化、C18 柱、石墨化碳黑柱、弗洛里硅土柱净化, 结果表明: 用石墨化碳黑柱净化, 除异狄氏剂醛回收率为 147% 外, 其余有机氯农药回收率在 77%~132% 之间, 因此选用石墨化碳黑柱净化。石墨化碳黑柱用甲苯活化, 刚开始流出液为黄色, 表明柱中杂质被洗脱出来, 当流出液为无色时, 表明柱中杂质去除较为完全, 此时可将萃取浓缩后的提取液上样, 直接收集流出液即可。

### 2.2 色谱、质谱条件的优化

先优化分离条件, 使 20 种有机氯农药的分离度最大化, 其目的一方面是为了消除组分间干扰, 另外一方面是为了划分出更多的时间段, 使得每个时间段内监测的离子对尽可能少, 从而保证每个离子对有足够的驻留时间和扫描次数, 提高 GC-MS/MS 的灵敏度和稳定性, 20 种有机氯的总离子流色谱见图 1。

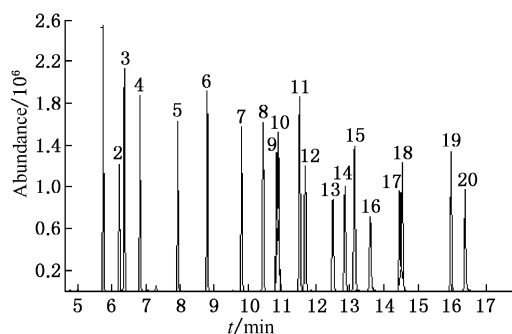


图1 20种有机氯农药的总离子流(TIC)色谱

文献[6,7]的质谱优化步骤, 首先在全扫描模式下获得 20 种有机氯质谱图, 选择每个目标物质谱图中相对丰度高 2~3 个碎片离子初步定为母离子, 然后在子离子扫描模式下, 针对每个母离子选取选择响应高的二级碎片离子作为其子离子, 之后优化碰撞能量, 一般选择响应最大的子离子作为定量离子, 响应较大的子离子作为定性离子, 也可以根据实际情况选择响应值较高、受干扰小的子离子作为定量离子。20 种有机氯农药多反应监测(MRM)优化参数见表 1。

### 2.3 线性范围、检出限、精密度和回收率

用正己烷配置 0.5, 2, 10, 50, 100, 200 和 400  $\mu\text{g/L}$  20 种有机氯混合标准溶液系列, 以峰面积对应质量浓度绘制标准曲线, 方法的线性范围见表 1。20 种有机氯农药中, 六六六质量浓度在 0.5~400  $\mu\text{g/L}$  之间, 其余组分质量浓度在 10~400  $\mu\text{g/L}$  之间时, 线性关系良好。方法检出限

(LOD)以3倍信噪比( $S/N = 3$ )确定,当称样量为5 g时,检出限在0.1~3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,定量限(LOQ)以4倍检出限计算,为0.4~10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在5 g实际土壤中分别添加8和32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 有机氯

农药,平行测定6次,低浓度加标回收率为70.3%~134%,相对标准偏差( $RSD$ ) $<23\%$ ,高浓度加标回收率为87.4%~128%,相对标准偏差( $RSD$ )除异狄氏剂醛24.4%外,其余均 $<20\%$ 。

表1 多反应监测模式下优化的质谱条件、线性范围、相关系数、加标回收率及相对标准偏差( $n = 6$ )、方法检出限及定量限

NO.	Compound	$t_R/\text{min}$	Segment	Precursor/ Product ion ( $m/z$ )	CE/ eV	Linear range/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$r^2$	8 $\mu\text{g}/\text{kg}$		32 $\mu\text{g}/\text{kg}$		LOD/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	LOQ/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
								Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %		
1	$\alpha$ -BHC ( $\alpha$ -六六六)	5.76	1	217/181 * 181/145	6 16	0.5~400	0.997 7	88.9	5.4	92.7	9.8	0.1	0.4
2	$\beta$ -BHC ( $\beta$ -六六六)	6.23	2	217/181 * 181/145	6 16	0.5~400	0.998 2	94.9	3.4	103	6.5	0.1	0.4
3	$\gamma$ -BHC ( $\gamma$ -六六六)	6.37	2	217/181 * 181/145	6 16	0.5~400	0.985 0	92.7	7.6	96.4	10.4	0.1	0.4
4	$\delta$ -BHC ( $\delta$ -六六六)	6.83	2	217/181 * 181/145	6 16	0.5~400	0.986 6	96.5	3.4	112	17.9	0.1	0.4
5	Heptachlor (七氯)	7.94	3	272/237 * 237/143	12 18	10~400	0.994 4	90.6	10.5	93.6	15.6	0.4	1.3
6	Aldrin (艾氏剂)	8.79	4	255/220 * 263/193	10 22	10~400	0.990 0	84.8	7.7	87.4	14.5	0.4	1.3
7	Heptachlor-2, 3-exopoxide (外-环氧七氯)	9.80	5	353/263 * 217/182	20 15	10~400	0.987 6	87.4	6.3	97.0	15.5	0.4	1.3
8	trans-chlordane (trans-氯丹)	10.45	6	373/266 * 373/337	15 15	10~400	0.998 1	85.6	7.0	94.7	15.3	0.4	1.3
9	cis-chlordane (cis-氯丹)	10.84	7	373/266 * 373/337	15 15	10~400	0.996 6	70.3	22.6	114	11.9	0.4	1.3
10	Endosulfan (I) (硫丹 I)	10.86	8	205/170 * 267/196	16 14	10~400	0.982 1	95.5	14.6	99.6	9.5	0.4	1.3
11	Dieldrin (狄氏剂)	10.91	8	263/193 * 277/241	22 8	10~400	0.990 6	90.1	5.04	105	12.3	0.4	1.3
12	$p,p'$ -DDE ( $p,p'$ -滴滴伊)	11.52	9	246/176 * 318/248	30 26	10~400	0.996 6	89.9	18.8	100	14.4	3.0	10.0
13	Endrin (异狄氏剂)	11.70	9	263/193 * 279/209	38 24	10~400	0.994 7	70.8	16.7	102	17.7	3.0	10.0
14	Endosulfan (II) (硫丹 II)	12.49	10	205/170 * 267/196	16 14	10~400	0.994 5	134	19.2	113	13.8	0.8	2.7
15	$p,p'$ -DDD ( $p,p'$ -滴滴滴)	12.85	11	235/165 * 230/200	24 20	10~400	0.997 3	94.1	2.2	106	14.3	0.4	1.3
16	Endrin aldehyde (异狄氏剂醛)	13.13	12	250/215 * 250/142	35 35	10~400	0.9990	80.0	16.2	117	24.4	3.0	10.0
17	Endosulfan sulfate (硫丹硫酸盐酯)	14.45	13	270/235 * 239/204	16 14	10~400	0.9970	93.8	4.9	119	13.4	0.8	2.7
18	$p,p'$ -DDT ( $p,p'$ -滴滴涕)	14.52	13	235/165 * 273/165	24 24	10~400	0.9974	89.9	2.6	97.8	16.6	0.8	2.7
19	Endrin ketone (异狄氏剂酮)	15.96	14	317/101 * 317/245	20 20	10~400	0.9979	81.3	9.1	128	15.2	2.0	6.7
20	Methoxychlor (甲氧滴滴涕)	16.36	15	227/141 * 212/169	26 14	10~400	0.9931	90.6	4.9	112	16.8	1.0	3.3

\* : quantitative ion

(下转第34页)