

# 加速溶剂萃取 - 气相色谱质谱法同时测定土壤及沉积物中 34 种有机氯农药及 18 种多氯联苯类化合物

朱芸<sup>1</sup>, 李世刚<sup>2</sup>, 周圆<sup>2</sup>, 于雅东<sup>2</sup>

(1. 云南省核工业二〇九地质大队, 云南 昆明 650032; 2. 昆明市环境监测中心, 云南 昆明 650028)

**摘要:**建立了加速溶剂萃取 - 气相色谱质谱法同时测定 34 种有机氯农药 (OCPs) 和 18 种多氯联苯类化合物 (PCBs) 的方法。当取样量为 10.0 g 时, 52 种有机化合物的检出限为 0.03 ~ 0.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 以空白样品为基体进行加标回收试验, 平均回收率为 44.7% ~ 123.0%, 相对标准偏差 (RSD,  $n=7$ ) 为 1.8% ~ 21.5%。该方法灵敏度高, 实现了低浓度有机化合物的定量分析, 分析结果准确可靠, 满足土壤和沉积物中 34 种有机氯农药和 18 种多氯联苯类化合物分析的要求。

**关键词:**加速溶剂萃取; 土壤和沉积物; 有机氯农药; 多氯联苯类化合物; 气相色谱质谱法

中图分类号: X833; O657.7<sup>+1</sup>

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2019)03-0030-06

## Simultaneous Determination of 34 Organochlorine Pesticides and 18 Polychlorinated Biphenyls in Soil and Sediment by Accelerated Solvent Extraction - Gas Chromatography - mass Spectrometry

ZHU Yun<sup>1</sup>, LI Shi-gang<sup>2</sup>, ZHOU Yuan<sup>2</sup>, YU Ya-dong<sup>2</sup>

(1. Yunnan Nuclear Industry 209 Geological Brigade, Kunming, Yunnan 650032, China; 2. Kunming Environmental Monitoring Center, Kunming, Yunnan 650028, China)

**Abstract:** A method for the simultaneous determination of 34 organochlorine pesticides (OCPs) and 18 polychlorinated biphenyls (PCBs) by accelerated solvent extraction - gas chromatography - mass spectrometry was established. Experiments show that the method can simultaneously determine the above 52 organic compounds. The method is simple, accurate and sensitive. When the sample size was 10.0g, the detection limits of 52 organic compounds were 0.03 ~ 0.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The standard addition recovery test was carried out with blank samples as matrix. The average recovery rates were between 44.7% and 123.0%, and the relative standard deviations (RSD,  $n=7$ ) were 1.8% ~ 21.5%. The method is sensitive, accurate and reliable for quantitative analysis of low-content organic compounds, and meets the requirements for analysis of 34 organochlorine pesticides and 18 polychlorinated biphenyls in soil and sediment.

**Key words:** Accelerated solvent extraction; Soil and sediment; Organochlorine pesticides; Polychlorinated biphenyls; Gas chromatography - mass spectrometry

有机氯农药 (OCPs) 主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料合成的含氯有机物, 多氯联苯 (PCBs) 是联苯苯环上的若干氢离子被氯取代而形成的一类弱极性有机氯化物的总称。OCPs 和 PCBs 是环境中广泛存在的 2 类持久性有机污染物 (POPs), 由于这 2 类有机物的物理、化学性质比较稳定, 不易分解, 因此大多数会在环境中长久存在, 最终会通过土壤、水、大气等进入食物链传递给人类, 且因其致突变、致癌和致畸的“三致效应”而成为有机污染物研究的重点<sup>[1-3]</sup>。近年来, 对土壤、

大气、水体等环境样品中 OCPs 和 PCBs 的含量及来源等方面的研究已有很多报道<sup>[4-8]</sup>。土壤和沉积物中的 OCPs 和 PCBs 的提取方法主要有索氏提取<sup>[9]</sup>、超声萃取<sup>[10-11]</sup>和加速溶剂萃取<sup>[12]</sup>等, 检测方法有气相色谱法<sup>[13-15]</sup>、气相色谱 - 质谱联用法<sup>[16-18]</sup>、高效液相色谱法、高效液相色谱 - 质谱联

收稿日期: 2019-04-03; 修订日期: 2019-04-18

作者简介: 朱芸 (1984-), 女, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

用法及高效液相-串联质谱联用法<sup>[19-21]</sup>。气相色谱-质谱法具有很强的选择性和灵敏度,采用全扫描(SCAN)模式定性,选择单离子检测扫描(SIM)模式定量,被广泛应用于低浓度有机物的检测。

现采用加速溶剂萃取-气相色谱质谱法检测土壤和沉积物中 34 种 OCPs 和 18 种 PCBs,通过对提取过程中的溶剂选择和仪器分析条件的确定,建立起土壤和沉积物中 OCPs 和 PCBs 同时测定的方法,该方法操作耗时短、有机溶剂用量少、基质影响小、重现性好,能够满足分析测试的需求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:GC-TQ 8040 型气相色谱质谱仪(日本岛津公司);ASE 200 型加速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司);Turbo Vap II 恒温水浴氮吹仪(美国 Caliper 公司);SH-Rxi-5sil 毛细管色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国 Agilent 公司);硅酸镁净化小柱(上海安谱实验科技股份有限公司)。

试剂:34 种 OCPs(1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、五氯苯、α-六六六、六六六、β-六六六、五氯硝基苯、γ-六六六、δ-六六六、七氯、艾氏剂、环氧化七氯 B、环氧化七氯 A、α-氯丹、*o,p'*-DDE、α-硫丹、γ-氯丹、*p,p'*-DDE、狄氏剂、*o,p'*-DDD、异狄氏剂、β-硫丹、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT、异狄氏剂醛、硫丹硫酸酯、*p,p'*-DDT、异狄氏剂酮、甲氧滴滴涕和三氯杀螨醇)混合标准品(10.0 mg/L,美国 Accustandard 公司)。

18 种 PCBs(PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-81、PCB-77、PCB-123、PCB-118、PCB-114、PCB-138、PCB-105、PCB-153、PCB-126、PCB-167、PCB-156、PCB-157、PCB-180、PCB-169 和 PCB-189)混合标准品(2 000 mg/L,美国 Supelco 公司)。

内标物:有证标准物质(萘-d8、萘-d10、菲-d10、屈-d12、茛-d12);替代物:有证标准物质(硝基苯-d5、2-氟联苯、2,4,6-三溴苯酚、*p*-三联苯-d14),均购自美国 Supelco 公司。

丙酮(Acetone)、正己烷(Hexane)(均为色谱纯,美国 J. T. Baker 公司);无水硫酸钠(分析纯,上海国药集团);硅藻土(色谱纯,比利时 Acros Organics 公司),在 600 °C 下灼烧 8 h,冷却后置于

干燥器中待用;石英砂 150 μm(100 目)~830 μm(20 目)。

### 1.2 样品前处理

提取:称取 10 g 土壤或沉积物、5 g 硅藻土研磨混匀,加入到 33 mL 萃取池中,加入替代物后进行加速溶剂萃取(ASE)。ASE 条件:提取溶剂为丙酮/正己烷(*V:V* = 1:1)混合溶液;压力  $1.03 \times 10^7$  Pa;温度 90 °C;静态萃取时间 6 min;预加热平衡时间 5 min;淋洗体积为萃取池体积的 60%;氮气吹扫时间 60 s,循环 2 次。

转溶剂:浓缩管中的提取液经氮气吹扫浓缩至约 5 mL 后,脱水(玻璃漏斗上垫少量玻璃棉,加入 5 g 无水硫酸钠,将转溶剂后提取液过滤至浓缩管中,2 mL 正己烷洗涤容器 3 次,洗涤液并入漏斗中过滤,2 mL 正己烷洗涤漏斗中无水硫酸钠 3 次),浓缩至 2~3 mL,待净化。

净化浓缩:硅酸镁小柱净化。净化步骤:5 mL 二氯甲烷 2 次清洗小柱;10 mL 正己烷活化(液面流至筛板,关闭控制阀,弃去流出液);上样:浓缩后的提取液转移至小柱中,缓慢滴下,开始收集,2 mL 二氯甲烷/正己烷(*V:V* = 2:8)3 次洗涤浓缩管,全部转移至小柱中,6 mL 20% 二氯甲烷/正己烷洗脱小柱;洗脱液浓缩至 0.5 mL,最后定容至 1.0 mL,加入内标物 200 ng,待分析。

### 1.3 检测条件

#### 1.3.1 气相色谱条件

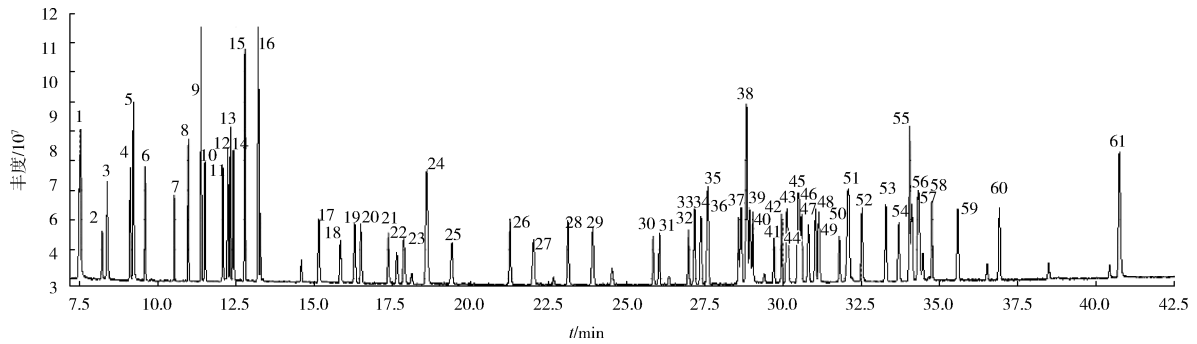
进样方式:不分流进样;进样量:1 μL;载气:纯度不低于 99.999% 的氦气;流量:1.2 mL/min;进样口温度:270 °C;气相色谱质谱接口温度:300 °C。

色谱柱升温程序:60 °C 保持 1 min,以 10 °C/min 升温至 120 °C,再以 20 °C/min 升温至 180 °C,保持 8 min,再以 5 °C/min 升温至 280 °C,保持 20 min,最后以 20 °C/min 升温至 300 °C,保持 2 min。

#### 1.3.2 质谱条件

电离方式:电子轰击电离(EI)模式;电离能量:70 eV;接口温度:300 °C;离子源温度:250 °C;溶剂延迟:6 min;选择离子监测模式:SIM 模式。

配制 PCBs(1.00 mg/L)和 OCPs(1.00 mg/L)混合标准溶液,用 SCAN 模式进行定性,见图 1。上述气相色谱质谱(GC-MS)条件下,52 种有机化合物、5 种内标物及 4 种替代物的保留时间以及选择离子参数见表 1。



1—硝基苯-d5; 2—1,3,5-三氯苯; 3—1,2,4-三氯苯; 4—萘-d8; 5—1,2,3-三氯; 6—1,2,3,4-四氯苯; 7—1,2,3,5-四氯苯; 8—2-氟联苯; 9—1,2,4,5-四氯苯; 10—萘-d10; 11—五氯苯; 12—2,4,6-三溴苯酚; 13— $\alpha$ -六六六; 14—六氯苯; 15— $\beta$ -六六六; 16—五氯硝基苯; 17— $\gamma$ -六六六; 18—菲-d10; 19— $\delta$ -六六六; 20—PCB-28; 21—PCB-52; 22—七氯; 23—艾氏剂; 24—环氧化七氯 B; 25—环氧化七氯 A; 26—PCB-101; 27— $\alpha$ -氯丹; 28—*o,p'*-DDE; 29—PCB-81; 30— $\alpha$ -硫丹; 31— $\gamma$ -氯丹; 32—PCB-77; 33—*p,p'*-DDE; 34—狄氏剂; 35—PCB-123; 36—*o,p'*-DDD; 37—PCB-118; 38—*p*-三联苯; 39—PCB-114; 40—异狄氏剂; 41—PCB-138; 42—PCB-105; 43— $\beta$ -硫丹; 44—*p,p'*-DDD; 45—*o,p'*-DDT; 46—异狄氏剂醛; 47—PCB-153; 48—PCB-126; 49—硫丹硫酸酯; 50—*p,p'*-DDT; 51—PCB-167; 52—PCB-156; 53—PCB-157; 54—异狄氏剂酮; 55—PCB-180; 56—屈-d12; 57—甲氧滴滴涕; 58—三氯杀螨醇; 59—PCB-169; 60—PCB-189; 61—萘-d12。

图 1 PCBs 和 OCPs 混合标准溶液全扫描图

表 1 气相色谱质谱 SIM 模式下 PCBs 和 OCPs 的检测条件

化合物	保留时间/ min	目标离子 ( <i>m/z</i> )	辅助离子 ( <i>m/z</i> )	化合物定量 使用内标物	化合物	保留时间/ min	目标离子 ( <i>m/z</i> )	辅助离子 ( <i>m/z</i> )	化合物定量 使用内标物
硝基苯-d5 <sup>①</sup>	7.458			萘-d8	PCB-77	27.560	292	290,294	
1,3,5-三氯苯	8.300	180	145,109		<i>p,p'</i> -DDE	28.377	246	318,176	
1,2,4-三氯苯	9.040	180	145,74		狄氏剂	28.500	79	81	
萘-d8	9.235				PCB-123	28.530	326	328,324	
1,2,3-三氯苯	9.520	180	74,145		<i>o,p'</i> -DDD	28.653	235	165,199	
1,2,3,4-四氯苯	10.887	216	108		PCB-118	28.680	326	328,324	
1,2,3,5-四氯苯	10.914	216	179,74		<i>p</i> -三联苯-d14 <sup>①</sup>	28.713			
2-氟联苯 <sup>①</sup>	11.345			萘-d10	PCB-114	29.100	326	328,324	屈-d12
1,2,4,5-四氯苯	11.423	216	179,74		异狄氏剂	29.407	81	67	
萘-d10	12.763				PCB-138	29.640	360	362,364	
五氯苯	13.058	250	108		PCB-105	29.750	326	328,324	
2,4,6-三溴苯酚 <sup>①</sup>	15.057				$\beta$ -硫丹	29.872	195	237,159,195	
$\alpha$ -六六六	16.051	181	219,109		<i>p,p'</i> -DDD	30.210	235	165	
六氯苯	16.245	284	142		<i>o,p'</i> -DDT	30.310	235	165,199	
$\beta$ -六六六	17.082	181	109		异狄氏剂醛	30.520	67	345,250	
五氯硝基苯	17.352	237	214,142,109	菲-d10	PCB-153	30.720	360	362,364	
$\gamma$ -六六六	17.564	181	111		PCB-126	31.150	326	328,324	
菲-d10	18.542				硫丹硫酸酯	31.520	272	387	
$\delta$ -六六六	19.035	220	181,111		<i>p,p'</i> -DDT	31.790	235	165	
PCB-28	19.480	256	258,260		PCB-167	31.930	360	362,364	
PCB-52	21.460	292	290,294		PCB-156	32.780	360	362,364	
七氯	21.688	100	272,65,109		PCB-157	32.970	360	362,364	
艾氏剂	23.580	66	91,79,220		异狄氏剂酮	33.407	67	317	
环氧化七氯 B	25.537	81	353,217,183		PCB-180	33.440	394	396,398	
环氧化七氯 A	25.729	81	183,217,353		屈-d12	33.988			
PCB-101	25.880	326	328,324		甲氧滴滴涕	34.080	227	113	萘-d12
$\alpha$ -氯丹	26.662	375	237		三氯杀螨醇	34.184	139	251,141	
<i>o,p'</i> -DDE	26.870	246	318		PCB-169	34.280	360	362,364	
PCB-81	27.110	292	290,294		PCB-189	35.660	394	396,398	
$\alpha$ -硫丹	27.252	241	195		萘-d12	40.718			
$\gamma$ -氯丹	27.282	375	237						

①为替代物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

配制质量浓度分别为 0.020, 0.050, 0.100, 0.200, 0.500 和 1.00 mg/L 的 34 种 OCPs 和 16 种 PCBs 混合标准,以内标法定量,得到各化合物标准曲线、回归方程和相关系数,见表 2。结果表明,各组分在该色谱/质谱条件下和该质量浓度范围内线性关系良好。

表 2 OCPs 和 PCBs 化合物标准曲线相关系数  $R^2$

化合物	相关系数 ( $R^2$ )	化合物	相关系数 ( $R^2$ )
1,2,3-三氯苯	0.999 9	<i>o,p'</i> -DDT	0.999 0
1,2,4-三氯苯	0.999 8	异狄氏剂醛	0.999 8
1,3,5-三氯苯	0.999 8	硫丹硫酸酯	0.999 5
1,2,3,4-四氯苯	0.999 7	<i>p,p'</i> -DDT	0.999 9
1,2,3,5-四氯苯	0.999 7	异狄氏剂酮	0.999 7
1,2,4,5-四氯苯	0.999 9	甲氧滴滴涕	0.999 8
五氯苯	0.999 9	三氯杀螨醇	0.999 8
$\alpha$ -六六六	0.999 8	PCB-28	0.999 9
六氯苯	0.999 8	PCB-52	0.999 9
$\beta$ -六六六	0.999 8	2-氟联苯 <sup>①</sup>	0.999 7
五氯硝基苯	0.999 8	PCB-101	0.999 9
$\gamma$ -六六六	0.999 8	PCB-81	0.999 9
$\delta$ -六六六	0.999 8	PCB-77	0.999 9
七氯	0.999 4	PCB-123	0.999 9
艾氏剂	0.999 8	PCB-118	0.999 9
环氧化七氯 B	0.999 6	PCB-114	0.999 9
环氧化七氯 A	0.999 6	PCB-138	0.999 9
$\alpha$ -氯丹	0.999 9	PCB-105	0.999 9
硝基苯-d5 <sup>①</sup>	0.999 8	PCB-153	0.999 9
<i>o,p'</i> -DDE	0.999 8	PCB-126	0.999 9
$\alpha$ -硫丹	0.999 6	PCB-167	0.999 9
$\gamma$ -氯丹	0.999 9	PCB-156	0.999 9
<i>p,p'</i> -DDE	0.999 7	PCB-157	0.999 9
狄氏剂	0.999 8	PCB-180	0.999 9
<i>o,p'</i> -DDD	0.999 7	PCB-169	0.999 9
异狄氏剂	0.998 9	PCB-189	0.998 9
$\beta$ -硫丹	0.999 5	2,4,6-三溴苯酚 <sup>①</sup>	0.999 1
<i>p,p'</i> -DDD	0.999 4	<i>p</i> -三联苯-d14 <sup>①</sup>	0.999 7

①为替代物。

### 2.2 方法检出限

称取 10.0 g 石英砂,加入 20.0 ng OCPs 和 PCBs 标准溶液,按照样品处理步骤,平行测定 8 次,计算方法检出限和测定下限,计算公式如下:

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

其中,MDL 为样品称样量为 10.0 g,定容至 1.0 mL 测定的检出限; $S$  为样品标准偏差; $t$  为自由度为  $n-1$ ,置信度为 99% 时的  $t$  分布 ( $t=2.998$ )。据此,该方法得到的 OCPs 和 PCBs 的方法检出限见表 3。由表 3 可见,该方法检出限为

0.03 ~ 0.30  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 检出下限为 0.12 ~ 1.20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 灵敏度高,精密性好。

表 3 方法检出限 ( $n=8$ )  $\mu\text{g}/\text{kg}$

化合物	$\bar{\omega}$	$S$	检出限	测定下限
1,2,3-三氯苯	0.570	0.060	0.18	0.72
1,2,4-三氯苯	0.740	0.053	0.15	0.60
1,3,5-三氯苯	0.810	0.054	0.15	0.60
1,2,3,4-四氯苯	0.740	0.038	0.12	0.48
1,2,3,5-四氯苯	0.800	0.030	0.09	0.36
1,2,4,5-四氯苯	0.670	0.078	0.24	0.96
五氯苯	0.800	0.067	0.21	0.84
$\alpha$ -六六六	1.160	0.063	0.18	0.72
六氯苯	0.870	0.062	0.18	0.72
$\beta$ -六六六	1.030	0.039	0.12	0.48
五氯硝基苯	0.850	0.055	0.18	0.72
$\gamma$ -六六六	1.030	0.036	0.12	0.48
$\delta$ -六六六	1.160	0.049	0.15	0.60
七氯	1.010	0.079	0.24	0.96
艾氏剂	1.050	0.039	0.12	0.48
环氧化七氯 B	1.050	0.038	0.12	0.48
环氧化七氯 A	1.050	0.071	0.21	0.84
$\alpha$ -氯丹	1.020	0.063	0.18	0.72
<i>o,p'</i> -DDE	1.110	0.037	0.12	0.48
$\alpha$ -硫丹	1.010	0.056	0.18	0.72
$\gamma$ -氯丹	0.970	0.059	0.18	0.72
<i>p,p'</i> -DDE	1.120	0.035	0.12	0.48
狄氏剂	0.910	0.065	0.21	0.84
<i>o,p'</i> -DDD	1.080	0.055	0.15	0.60
异狄氏剂	0.990	0.098	0.30	1.20
$\beta$ -硫丹	1.150	0.080	0.24	0.96
<i>p,p'</i> -DDD	1.000	0.039	0.12	0.48
<i>o,p'</i> -DDT	1.210	0.080	0.24	0.96
异狄氏剂醛	0.660	0.038	0.12	0.48
硫丹硫酸酯	1.140	0.062	0.18	0.72
<i>p,p'</i> -DDT	1.110	0.062	0.18	0.72
异狄氏剂酮	0.600	0.056	0.18	0.72
甲氧滴滴涕	1.000	0.050	0.15	0.60
三氯杀螨醇	0.980	0.085	0.27	1.08
PCB-28	0.239	0.016	0.04	0.16
PCB-52	0.239	0.020	0.06	0.24
PCB-101	0.239	0.009	0.03	0.12
PCB-81	0.239	0.018	0.05	0.20
PCB-77	0.239	0.013	0.04	0.16
PCB-123	0.239	0.040	0.12	0.48
PCB-118	0.239	0.017	0.05	0.20
PCB-114	0.239	0.021	0.06	0.24
PCB-138	0.239	0.018	0.06	0.24
PCB-105	0.239	0.012	0.04	0.16
PCB-153	0.239	0.014	0.04	0.16
PCB-126	0.239	0.014	0.04	0.16
PCB-167	0.239	0.018	0.05	0.20
PCB-156	0.239	0.010	0.03	0.12
PCB-157	0.239	0.021	0.06	0.24
PCB-180	0.239	0.019	0.05	0.20
PCB-169	0.239	0.007	0.03	0.12
PCB-189	0.239	0.027	0.08	0.32

### 2.3 方法精密度和准确度

称取 10.0 g 石英砂,加入 20.0 ng OCPs 和 PCBs 标准溶液,按照样品处理步骤,平行测定 7 次,计算准确度及精密度,结果见表 4。由表 4 可见,该方法平均回收率为 44.7% ~ 123.0%,相对标准偏差(RSD)为 1.8% ~ 21.5%,能够满足土壤和沉积物中 OCPs 和 PCBs 的分析要求。

表 4 方法准确度和精密度 ( $n=7$ ) %

化合物	回收率	平均回收率	RSD
1,2,3-三氯苯	40.8~62.0	44.7	17.3
1,2,4-三氯苯	45.2~76.0	51.3	21.5
1,3,5-三氯苯	44.0~74.0	51.5	20.1
1,2,3,4-四氯苯	50.0~75.6	56.1	15.7
1,2,3,5-四氯苯	46.4~64.8	60.2	10.8
1,2,4,5-四氯苯	42.8~57.2	53.9	9.3
五氯苯	53.6~66.4	62.7	6.7
$\alpha$ -六六六	79.6~85.6	83.2	4.2
六氯苯	64.4~79.6	71.9	6.6
$\beta$ -六六六	82.4~89.6	86.3	3.1
五氯硝基苯	71.2~83.2	77.8	5.8
$\gamma$ -六六六	75.2~82.8	77.4	4.4
$\delta$ -六六六	81.6~93.6	87.1	4.3
七氯	79.2~98.4	92.7	4.1
艾氏剂	74.4~81.2	77.5	3.0
环氧化七氯 B	76.4~92.0	83.5	7.3
环氧化七氯 A	83.6~92.0	86.5	3.5
$\alpha$ -氯丹	68.4~92.0	78.4	12.3
$o,p'$ -DDE	89.6~95.2	92.2	2.7
$\alpha$ -硫丹	68.8~92.0	78.5	12.0
$\gamma$ -氯丹	66.4~91.2	76.3	13.7
$p,p'$ -DDE	92.8~117.2	101.0	11.4
狄氏剂	84.4~90.4	86.7	2.4
$o,p'$ -DDD	92.8~98.8	95.7	2.5
异狄氏剂	80.4~128.8	106.0	14.0
$\beta$ -硫丹	46.8~75.6	59.9	19.9
硝基苯-d5 <sup>①</sup>	82.1~95.3	87.2	4.19
2-氟联苯 <sup>①</sup>	81.5~93.3	88.6	3.98
$p,p'$ -DDD	87.6~94.0	90.3	2.7
$o,p'$ -DDT	103.6~135.2	123.0	10.8
异狄氏剂醛	44.0~74.0	51.3	20.6
硫丹硫酸酯	50.4~83.2	66.9	15.6
$p,p'$ -DDT	112.4~122.8	119.0	3.8
异狄氏剂酮	42.4~79.2	63.8	21.0
甲氧滴滴涕	109.6~122.0	116.0	4.4
三氯杀螨醇	45.6~56.4	50.4	6.9
PCB-28	106.5~109.2	108.9	1.8
PCB-52	112.8~115.8	115.8	2.9
PCB-101	116.5~129.9	121.9	4.7
PCB-81	115.3~127.4	121.6	3.8
PCB-77	116.3~123.8	120.7	2.1
PCB-123	115.6~127.5	122.2	3.3
PCB-118	106.4~118.9	114.2	5.0
PCB-114	98.8~111.1	104.6	4.4
PCB-138	107.5~119.7	111.7	3.8

续表

化合物	回收率	平均回收率	RSD
PCB-105	112.6~122.5	118.4	4.0
PCB-153	107.5~121.2	113.6	3.8
PCB-126	111.1~120.8	118.7	4.8
PCB-167	113.0~122.3	118.7	2.6
PCB-156	107.2~124.9	113.6	5.2
PCB-157	109.3~126.8	118.9	7.0
PCB-180	102.9~124.1	109.4	6.6
PCB-169	103.3~116.9	110.4	6.6
PCB-189	89.4~119.1	102.1	11.6
2,4,6-三溴苯酚 <sup>①</sup>	82.5~93.1	86.6	3.93
$p$ -三联苯-d14 <sup>①</sup>	99.9~99.1	93.6	2.21

①为替代物。

### 2.4 实际样品测定

用该方法对滇池草海隧道表层沉积物中的 OCPs 和 PCBs 进行测定,结果表明:OCPs 和 PCBs 单体质量比范围为未检出 ~ 10.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,样品加标回收率为 45.0% ~ 123%。

### 3 结论

建立了同时测定土壤和沉积物中 34 种 OCPs 和 18 种 PCBs 的方法。经加速溶剂萃取,硅酸镁小柱净化,最后用 GC-MS 分析。52 种有机化合物的检出限为 0.03 ~ 0.30  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,测定下限为 0.12 ~ 1.20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,平均加标回收率为 44.7% ~ 123.0%,相对标准偏差(RSD,  $n=7$ )为 1.8% ~ 21.5%。方法简便,检出限低,能够满足同时分析样品的要求。

#### [参考文献]

- [1] 邵阳,杨国胜,韩深,等.加速溶剂萃取-硅胶萃取净化-气相色谱/质谱法检测地表水中有机氯农药和多氯联苯[J].分析化学研究报告,2016,44(5):698-706.
- [2] 柴继业,唐子刚,史西志,等.基于 QuEChERS-GC/ECD 快速检测贝类中有机氯农药及多氯联苯残留[J].水产养殖,2018,39(1):29-35.
- [3] 付文雯,罗彤,朱影,等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定牛奶中有机氯及多氯联苯的分析[J].食品科学,2018,39(8):309-313.
- [4] 徐鹏,封跃鹏,范洁,等.有机氯农药在我国典型地区的土壤中的污染现状及其研究进展[J].农药,2014,53(3):164-166.
- [5] 游远航,祁士华,叶琴,等.土壤环境有机氯农药残留的研究进展[J].资源环境和工程,2005,19(2):115-119.
- [6] 宋淑玲,饶竹,赵威,等.地质调查样品中有机氯农药分析存在的困难和解决方法[J].岩矿测试,2010,29(3):271-276.
- [7] 马智玲,赵文,李凌云,等.气相色谱-三重四极杆串联质谱

- 法快速测定蔬菜水果中 129 种农药的残留量[J]. 色谱, 2013,31(3):228-239.
- [8] 陈经涛,田安祥,李克斌,等.我国含氯农药污染现状研究进展[J].延安大学学报(自然科学版),2007,26(3):55-60.
- [9] 李丽君,王娜,王海娇,等.索氏提取-气质联用同时测定土壤中 7 种多氯联苯[J].分析实验室,2009,28(增刊):4-7.
- [10] 郎印海,蒋新,赵振华,等.土壤中 13 种有机氯农药超声波提取方法研究[J].环境科学学报,2004,24(2):291-296.
- [11] 时磊,陈海英,蔡小虎,等.超声提取-气相色谱法同时测定稻谷中 18 种有机氯农药和 7 种多氯联苯[J].理化检验(化学分册),2016,52(9):1090-1094.
- [12] 蔡小虎,蔡述伟,时磊,等. QuEChERS-GC/ECD 法分析土壤和沉积物中残留有机氯农药和多氯联苯[J].环境监控与预警,2016,8(3):14-17.
- [13] 魏峰,沈小明,陈海英,等.土壤和沉积物中 22 种有机氯和 8 种多氯联苯的气相色谱分析[J].岩矿测试,2013,32(6):952-958.
- [14] 佟玲,吴淑琪,杨佳佳,等.土壤中 25 种有机氯农药和多氯联苯的气相色谱分析方法研究[J].岩矿测试,2010,29(3):277-281.
- [15] 徐宜宏,黄滢滢,裴程程,等. QuEChERS-气相色谱质谱法同时测定土壤中多种常见多氯联苯及有机氯农药[J].农药,2018,57(5):351-354.
- [16] 高翔云,杨敏娜,刘秋香.气相色谱-质谱法测定沉积物中的有机氯和多氯联苯[J].环境监测管理与技术,2015,27(3):48-51.
- [17] 宋晓娟,贺心然,尹明明,等.快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定土壤中有机氯及有机磷农药[J].色谱,2018,36(10):1038-1044.
- [18] 王道玮,赵世明,金伟,等.加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱/质谱法测定沉积物中的多氯联苯和多环芳烃[J].分析化学,2013,41(6):861-868.
- [19] 黄苗.样品前处理与液相色谱联用测定水样中可吸附态有机卤污染物的研究[D].广州:华南理工大学化学与化工学院,2013.
- [20] 林得平.水环境和土壤中 56 种农药的残留分析[D].济南:山东大学化学与化工学院,2014.
- [21] SHAHID M, GHAZALA S. Determination of organochlorine and nitrogen-containing pesticides in water, soil sediments and fish by Reversed-High performance liquid chromatography[J]. Agricultural Science & Technology, 2009, 10(5):9-12.

(上接第 29 页)

可满足饮用水样品的检测分析。同时该方法具有前处理自动化程度高、操作简便等特点,在实际样品检测中可以节省水样处理时间,提高工作效率。

#### [参考文献]

- [1] 王樱凝,崔迪,庞长珑,等.水中 PPCPs 的污染现状及其控制技术研究进展[J].中国给水排水,2015,31(24):25-29.
- [2] 王琦,武俊梅,彭晶倩,等.饮用水系统中药物和个人护理用品的研究进展[J].环境化学,2018,37(3):453-461.
- [3] 刘莹,管运涛,水野忠雄,等.药品和个人护理用品类污染物研究进展[J].清华大学学报(自然科学版),2009(3):368-372.
- [4] LIU J L, WONG M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China [J]. Environment International, 2013, 59:208-224.
- [5] U. S. EPA. Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS: 1694-2007 [S]. 2007.
- [6] QIAO T J, YU Z R, ZHANG X H, et al. Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in drinking water in southern China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(11):3097-3103.
- [7] BOYD G R, REEMTSMA H, GRIMM D A, et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada [J]. Science of the Total Environment, 2003, 311(1-3):135-149.
- [8] GIB S J, STACKELBERG P E, FURLONG E T, et al. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time [J]. Science of The Total Environment, 2007, 373(1):240-249.
- [9] 环境保护部.环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.