

# GCMSMS 法测定土壤中的毒杀芬

## GCMSMS-197

**摘要:** 毒杀芬曾作为一类有机氯农药, 目前已被大部分国家/地区禁用。毒杀芬结构复杂、在环境介质中含量低, 因此对分析方法提出了很高的要求。本研究使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 建立了土壤中 3 种代表性毒杀芬的分析方法。标准品在 5-1000 ng/mL 浓度范围内 RRF %RSD 在 12% 以内, 仪器检出限在 1.11-2.56 pg。对实际土壤进行提取和净化, 在低、中、高三个水平加标浓度下, 毒杀芬各组分的测定结果 RSD 基本在 10% 以内; 各加标浓度回收率在 67-120% 之间。表明该方法的精密度和准确度良好。本方法稳定性高、灵敏度好、回收率符合要求, 可用于土壤中毒杀芬的测定。

**关键词:** 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 土壤 毒杀芬

毒杀芬作为一类有机氯农药曾得到广泛的应用, 统计数据显示, 世界范围内毒杀芬农药登记的品种超过 270 个, 使用量曾达到了万吨级。1982 年, 美国环保署 (EPA) 提出禁用毒杀芬; 2001 年, 毒杀芬被首批列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 我国也是该公约缔约国之一。由于毒杀芬的环境持久性, 即使被禁用多年, 但它仍可能在多种环境介质中被检出。

毒杀芬结构式中含有多个氯原子, 具有很强的电负性, 因此 GC-ECD 和 GC-MS (NCI) 是毒杀芬传统检测技术。但 ECD 检测器只用保留时间来定性, 不能提

供化合物的结构信息, 选择性比较差; NCI 离子化模式对低氯的同类物响应很低, 且易受其他含氯有机污染物 (如 PCBs) 的碎片离子干扰。气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 (GC-MS/MS) 采用多极反应模式, 大大增加了测定的选择性, 是一种高灵敏度的方法, 近年来在 POPs 的分析领域的应用日益增多。



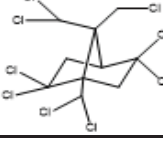
本课题拟采用 GC-MS/MS, 结合《全球持久性有机物监测导则》(Guidance on the global monitoring plan for persist organic pollutants), 建立土壤中三种指示性毒杀芬 P26、P50 和 P62 的分析方法。

## 实验部分

### 1.1 标准品配制

毒杀芬标准品 (P26、P50、P62, 根据 Parlar 序号法命名, 表 1) 及 <sup>13</sup>C 标记同位素替代物内标 (P50L) 购自 Cambridge Laboratory, 进样标 CB-189 购自 AccuStandard。以壬烷作溶剂, 配置校准曲线 CS1-CS6, 其中毒杀芬的浓度分别为 5、20、100、200、500、1000 ng/mL, P50L 和 CB-189 浓度为 100 ng/mL。

表 1 三种指示性毒杀芬信息

化合物	CAS	化学式	结构式
P26	142534-71-2	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	
P50	66860-80-8	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub>	
P62	154159-06-5	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub>	

## 1.2 样品前处理

样品前处理如图 1 所示：

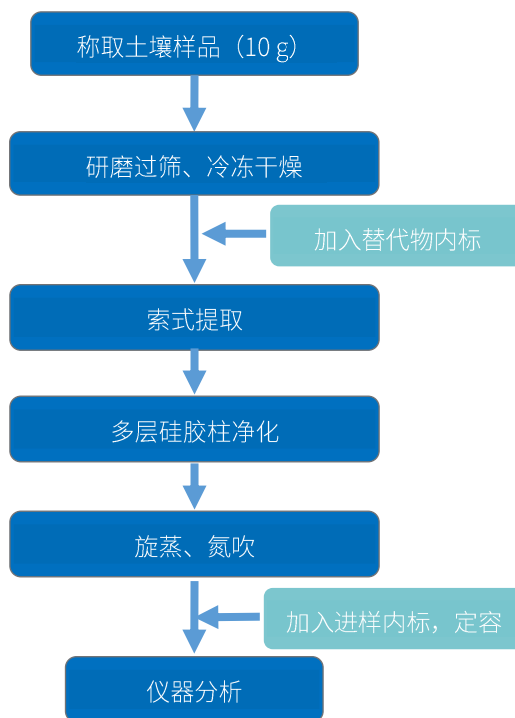


图 1 样品前处理流程图

## 1.3 仪器分析条件

GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

色谱柱：SH Rxi-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：100°C (1 min)\_15°C /min\_160°C  
(2 min)\_5°C /min\_275°C (7 min)\_10°C /  
min\_300°C

载气控制方式：恒线速方式

线速度：37.2 cm/s

进样方式：不分流进样

高压进样：200 kPa (1 min)

进样时间：1 min

进样体积：1 μL

离子化方式：EI (70 eV)

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：290°C

碰撞气压力：200 kPa

溶剂延迟时间：10 min

检测器电压：+0.8 kV (相对调谐电压)

调谐模式：高灵敏度调谐

采集模式：MRM，离子对信息见表 2

循环时间：0.3 s

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标样总离子流和质量色谱图

标准溶液 TIC 图见图 2，质量色谱图见图 3，各物质出峰时间详见表 2。

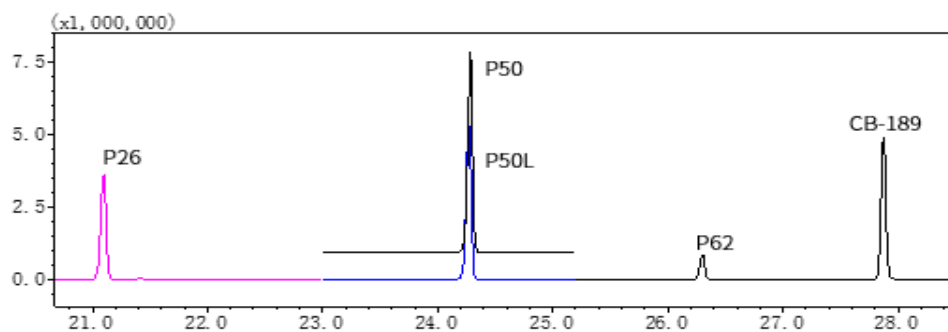


图2 毒杀芬的标准品谱图 (CS4 浓度)，目标物 MRM 信息参见表 2

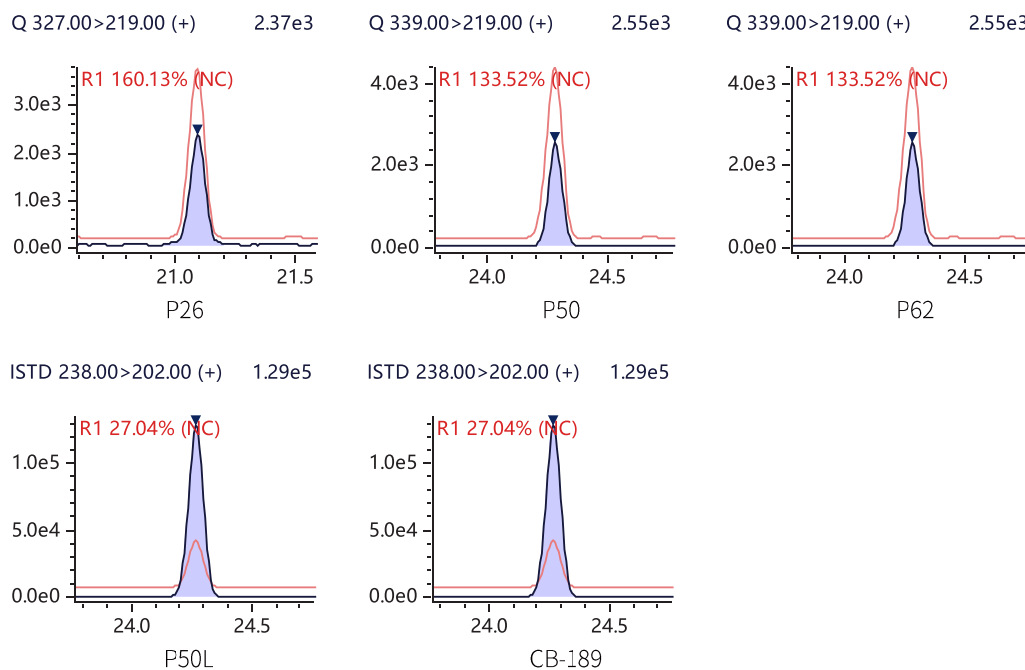


图3 毒杀芬和内标的质量色谱图 (CS1 浓度)

表2 PCDD/Fs 同系物和 <sup>13</sup>C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 条件设置

化合物	保留时间 (min)	目标离子对	CE (V)	参考离子对	CE (V)
P26	21.10	327.00>219.00	20	327.00>183.00	20
P50	24.28	339.00>219.00	30	339.00>230.00	30
P62	26.29	339.00>193.00	25	339.00>232.00	25
P50L	24.27	238.00>202.00	20	238.00>166.00	20
CB-189	27.87	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28

注：P50L 为替代物；CB-189 为进样标（计算替代物回收率）。

## 2.2 校准曲线及仪器检出限

配制 CS1-CS6 校准曲线 (图 4)，以 P50L 作为内标，考察三种毒杀芬的校准曲线回归方程的相关系数 (r) 和平均响应因子的相对标准偏差 (RRF %RSD)，另取最低浓度点 CS1，连续进样 7 针，参考《HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制订技术导则》用统计学方法计算仪器检出限 (iLOD)，结果如表 3 所示，各组分在线性范围内 r 大于 0.999，RRF %RSD 都在 12% 以内，三种毒杀芬单体检出限范围在 1.11-2.56 pg。

表 3 PCDD/Fs 标准曲线及仪器检出限 (pg)

化合物	回归方程	r	RRF % RSD	iLOD(pg)
P26	$Y=0.3244+0.0269X$	0.9999	10.4	1.15
P50	$Y=0.3168+0.0223X$	0.9999	8.98	2.56
P62	$Y=0.5109X-0.0793$	0.9991	11.7	1.11

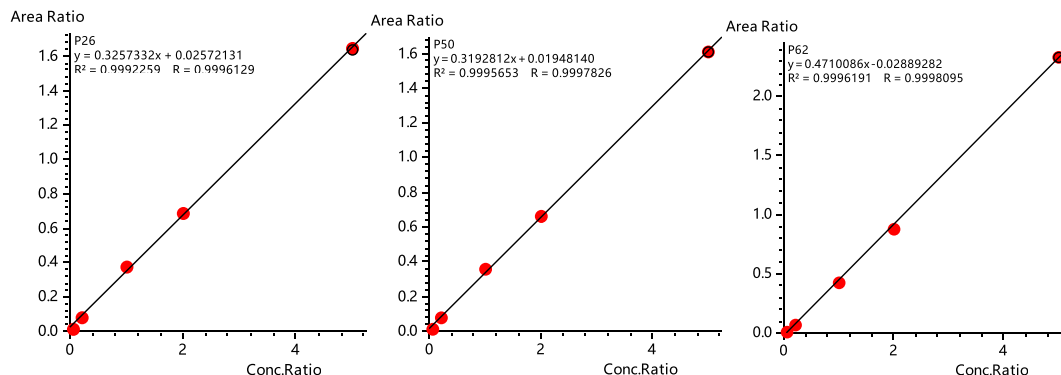


图 4 毒杀芬校准曲线

### 2.3 方法检出限和测定下限

按照《HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》检出限及测定下限（4 倍检出限）的计算方法，对加标量为 0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的土壤样品进行 7 次重复测定，毒杀芬单独的方法检出限和测定下限结果见表 4 所示。P26、P50 和 P62 的方法检出限分别为 0.0021、0.0022 和 0.0029  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；测定下限分别为 0.0083、0.0087 和 0.012  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 4 土壤中毒杀芬的方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 及最低测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

No.	P26	P50	P62
1	0.0125	0.0125	0.0100
2	0.0117	0.0124	0.0121
3	0.0110	0.0122	0.0110
4	0.0115	0.0124	0.0119
5	0.0110	0.0121	0.0133
6	0.0101	0.0134	0.0125
7	0.0108	0.0106	0.0113
平均值	0.0112	0.0122	0.0117
%RSD	6.63	6.90	9.31
方法检出限	0.0021	0.0022	0.0029
测定下限	0.0083	0.0087	0.012

### 2.4 方法精密度和准确度考察

对加标浓度为 0.01、0.1 和 4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的土壤分别进行 5 次重复测定，精密度用相对标准偏差表示，准确度用回收率表示，结果见表 5 所示：在 0.01、0.1 和 4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标浓度下，毒杀芬各组分的测定结果 RSD 在 5.68-7.63%、1.75-7.27% 和 1.21-10.8% 之间；各加标浓度回收率在 113-120%、89-110% 和 67-94% 之间。

表5 土壤中毒杀芬精密度及准确度结果

No.	P26 加标浓度 (µg/kg)			P50 加标浓度 (µg/kg)			P62 加标浓度 (µg/kg)		
	0.01	0.10	4.0	0.01	0.10	4.0	0.01	0.10	4.0
1	0.012	0.091	3.14	0.013	0.088	2.73	0.010	0.099	3.29
2	0.012	0.094	3.01	0.012	0.090	2.66	0.012	0.104	3.38
3	0.011	0.096	2.93	0.012	0.090	2.67	0.011	0.118	3.99
4	0.012	0.094	2.91	0.012	0.090	2.66	0.012	0.114	4.08
5	0.011	0.094	2.88	0.011	0.085	2.69	0.011	0.114	4.14
平均值	0.012	0.094	2.97	0.012	0.089	2.68	0.011	0.110	3.78
%RSD	5.68	1.75	3.49	6.79	2.51	1.21	7.63	7.27	10.8
平均回收率 (%)	115	94	74	120	89	67	113	110	94

## 2.5 实际土壤样品分析

按照上文所述方法对3个土壤样品进行了前处理并上机测定，谱图如下图5所示，测定结果：样品中未检出毒杀芬。替代物内标的平均回收率为97%（表6）。

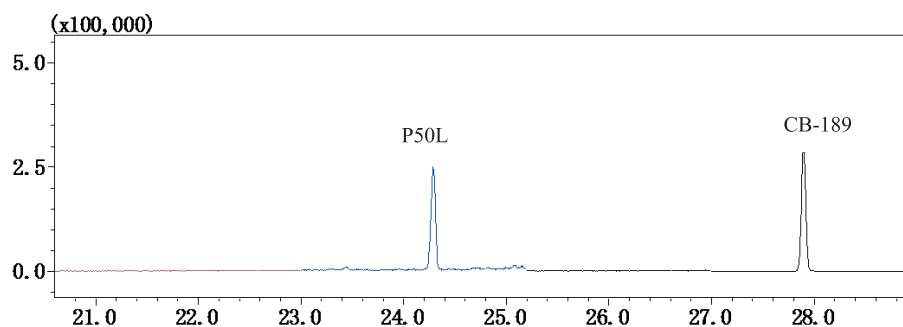


图5 典型样品谱图（P50L和CB-189分别为替代物和进样内标）

表6 土壤样品测试结果

	样品1	样品2	样品3
P26	N.D	N.D	N.D
P50	N.D	N.D	N.D
P62	N.D	N.D	N.D
P50L回收率 (%)	97	97	98

## ■ 结论

使用岛津 GCMS-TQ8050 建立了土壤中3种代表性毒杀芬的分析方法。标准品在5-1000 ng/mL浓度范围内校准曲线线性良好， $r$ 均在0.999以上，RRF %RSD在12%以内，仪器检出限范围在1.11-2.56 pg。对实际土壤进行提取和净化，在低、中、高三个水平加标浓度下，毒杀芬各组分的测定结果RSD基本在10%以内；各加标浓度回收率在67-120%之间。表明该方法的精密度和准确度良好。对加标浓度为0.01 µg/kg的土壤样品进行7次重复测定，P26、P50和P62的方法检出限分别为0.0021、0.0022和0.0029 µg/kg。本方法稳定性高、灵敏度好、回收率符合要求，可用于土壤中毒杀芬的测定。

岛津应用云

