

GC-MS/MS 法测定土壤中 23 种有机氯农药含量

GCMSMS-199

摘要: 本文使用岛津公司 GCMS-TQ8040 气相色谱串联质谱仪建立了测定土壤中 23 种有机氯农药的检测方法。土壤样品经过加速溶剂萃取法进行提取, 并经凝胶色谱净化后, 浓缩、定容, 使用 GC-MS/MS 仪器的多反应监测模式 (MRM) 进行分析, 降低了背景干扰, 提高了分析灵敏度。在 2~100 ng/mL 浓度范围内线性关系良好, 相关系数 R 均大于 0.998, 方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。在 1、8、80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标量下平行处理 6 次, 其平均回收率在 46%~129% 之间, 相对标准偏差在 1.9%~12.0% 之间。结果表明该方法检测灵敏度、准确度高且抗干扰能力强, 能满足土壤有机氯农药残留检测的要求。

关键词: 三重四极杆气相色谱质谱仪 土壤 有机氯农药

有机氯农药 (OCPs) 具有毒性、亲脂性、半挥发性和生物富集性等特点, 是典型的化学性质稳定的持久性有机污染物 (POPs)。由于其杀虫效果显著而曾被广泛应用。目前虽已禁用多年, 但由于其化学性质稳定、持久、难降解, 在土壤中仍能检测到。

土壤中有机氯农药的提取方法有索氏提取、超声提取、微波提取、加速溶剂萃取等。其中加速溶剂萃取因溶剂消耗量少, 自动化程度高, 已成为美国 EPA 的标准前处理方法。

有机氯农药常见的分析方法是气相色谱法, 该方

法分析灵敏度高, 但容易出现假阳性, 需要质谱确认; 气相色谱 - 质谱联用仪也普遍应用于有机氯农药分析, 但是相对灵敏度较低。

本文采用加速溶剂萃取法提取, 利用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱串联质谱仪, 通过多反应监测 (MRM) 模式, 分析土壤中的有机氯农药, 降低基质和背景干扰, 提高分析灵敏度。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检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱串联质谱仪

1.2 ASE 提取条件

萃取温度: 100°C

加热平衡时间: 5min

萃取压力: 1500psi

萃取时间: 5min

循环次数: 2 次

萃取溶剂: 丙酮: 正己烷 =1:1

1.3 分析条件

进样口温度: 300°C

色谱柱: SH-Rxi-5 sil MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 50°C (1 min)_25°C /min_ 125°C

10°C /min 300°C (2 min)

流速控制方式: 恒线速度模式

线速度: 47.2 cm/sec

进样方式: 不分流 (1 min)

高压进样: 250Kpa (1min)

进样量: 1 μL

离子源温度: 230°C

色谱质谱接口温度: 280°C

检测器电压: 调谐电压 +0.5 kV

采集模式: MRM (见表 1)

表 1 23 种有机氯保留时间及 MRM 采集条件

N.o	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子对 (CE)	定性离子对 1 (CE)	定性离子对 2 (CE)
1	D10- 苄	8.671	164.2>162.2 (28)	164.2>134.1 (28)	164.2>82 (20)
2	alpha- 六六六	10.962	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
3	六氯苯	11.054	283.8>248.8 (24)	283.8>213.8 (28)	285.8>250.8 (22)
4	beta- 六六六	11.455	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
5	gamma- 六六六	11.644	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
6	D10- 菲	11.915	188.2>184.2 (28)	188.2>160.1 (20)	184.2>156.1 (20)
7	delta- 六六六	12.189	180.9>144.9 (16)	218.9>182.9 (8)	218.9>144.9 (20)
8	艾氏剂	13.835	262.9>191 (34)	262.9>193 (28)	292.9>219.9 (26)
9	环氧七氯 (exo)	14.586	352.8>262.9 (14)	352.8>264.9 (20)	352.8>316.9 (10)
10	环氧七氯 (endo)	14.661	352.8>253 (26)	354.8>253 (18)	354.8>219 (32)
11	反 - 氯丹	15.041	374.8>265.9 (26)	372.8>263.9 (28)	372.8>265.9 (22)
12	o,p'-DDE	15.075	246>176 (30)	248>176 (28)	246>211 (22)
13	顺 - 氯丹	15.296	374.8>265.9 (26)	372.8>263.9 (28)	372.8>265.9 (22)
14	alpha- 硫丹	15.303	194.9>160 (8)	194.9>125 (24)	194.9>123 (22)
15	反式 - 九氯	15.354	406.8>299.9 (24)	406.8>334.9 (16)	406.8>109 (22)
16	p,p'-DDE	15.694	246>176 (30)	317.9>248 (24)	246>211 (22)
17	狄氏剂	15.820	276.9>241 (8)	262.9>193 (34)	262.9>228 (24)
18	o,p'-DDD	15.821	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
19	异狄氏剂	16.221	262.9>191 (30)	262.9>193 (28)	244.9>173 (32)
20	beta- 硫丹	16.413	194.9>160 (8)	194.9>125 (24)	194.9>123 (22)
21	p,p'-DDD	16.485	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
22	顺式 - 九氯	16.510	406.8>299.9 (24)	406.8>334.9 (16)	406.8>109 (22)
23	o,p'-DDT	16.540	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
24	p,p'-DDT	17.197	235>165 (24)	237>165 (28)	235>199 (16)
25	D12- 屈	19.203	240.2>236.2 (32)	236.2>232.2 (32)	240.2>232.2 (60)
26	灭蚁灵	8.671	271.8>236.8(18)	273.8>238.8 (18)	271.8>234.8 (18)

■ 样品前处理

样品前处理见图 1。

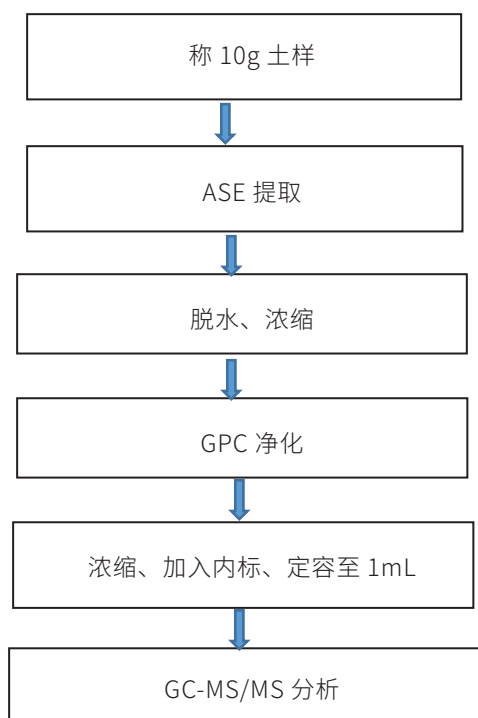


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

3.1 标准色谱图

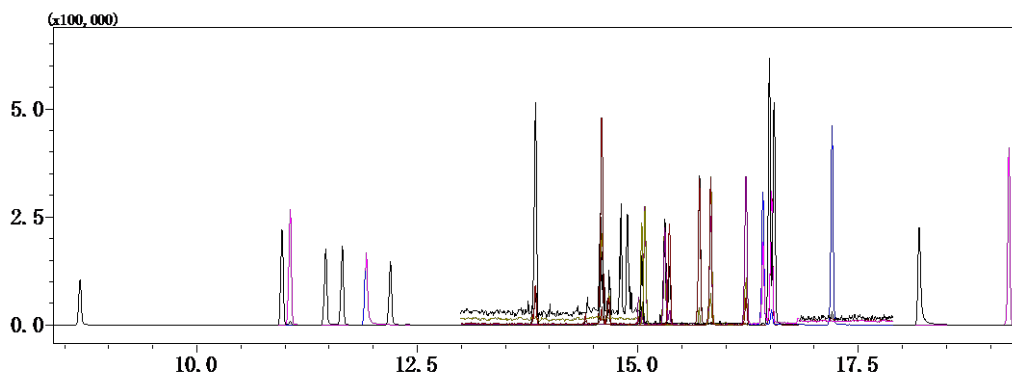


图 2 23 种有机氯农药及 3 种内标 MRM 色谱图 (50 ng/mL)

3.2 标准曲线

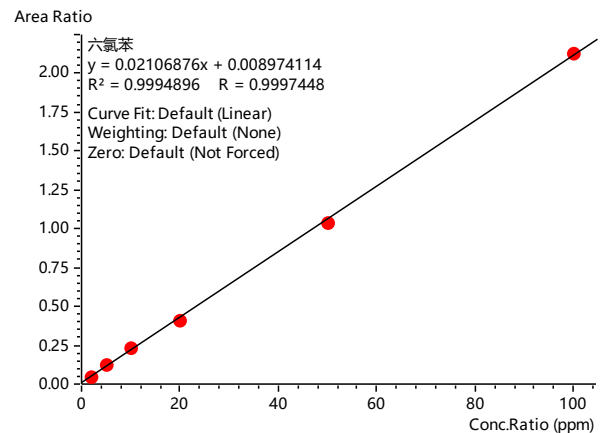
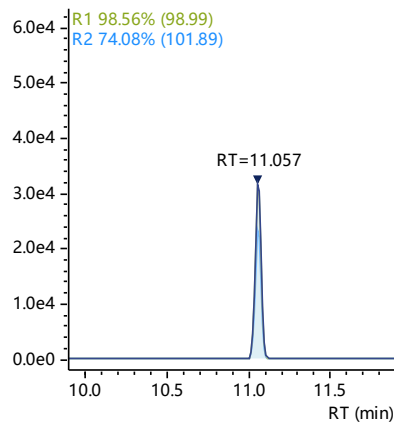
23 种有机氯农药混标，分别配制浓度为 2、5、10、20、50 及 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准工作液，并加入一定体内的内标溶液后，混合均匀上 GCMSMS 分析。以目标物与内标物浓度比值为横坐标，以目标峰面积与内标峰面积比值为纵坐标，建立标准曲线。其部分化合物的 MRM 色谱图及标准曲线见图 3 所示，标准曲线线性见表 2。

表 2 23 种有机氯农药相关系数、检出限、定量限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
1	alpha- 六六六	0.9994	0.02	0.08
2	六氯苯	0.9997	0.01	0.04
3	beta- 六六六	0.9993	0.02	0.08
4	gamma- 六六六	0.9994	0.02	0.08
5	delta- 六六六	0.998	0.03	0.12
6	艾氏剂	0.9995	0.04	0.16
7	环氧七氯 (exo)	0.9995	0.03	0.12
8	环氧七氯 (endo)	0.998	0.05	0.20
9	反 - 氯丹	0.9998	0.04	0.16
10	o,p'-DDE	0.9999	0.01	0.04
11	顺 - 氯丹	0.9998	0.03	0.12
12	alpha- 硫丹	0.9998	0.06	0.24
13	反式 - 九氯	0.9999	0.05	0.20
14	p,p'-DDE	0.9998	0.04	0.16
15	狄氏剂	0.9999	0.04	0.16
16	o,p'-DDD	0.9998	0.01	0.04
17	异狄氏剂	0.9999	0.02	0.08
18	beta- 硫丹	0.9997	0.13	0.52
19	p,p'-DDD	0.9996	0.04	0.16
20	顺式 - 九氯	0.9999	0.04	0.16
21	o,p'-DDT	0.999	0.04	0.16
22	p,p'-DDT	0.998	0.04	0.16
23	灭蚁灵	0.9998	0.03	0.12

Q 283.80>248.80 (+)

3.17e4



六氯苯

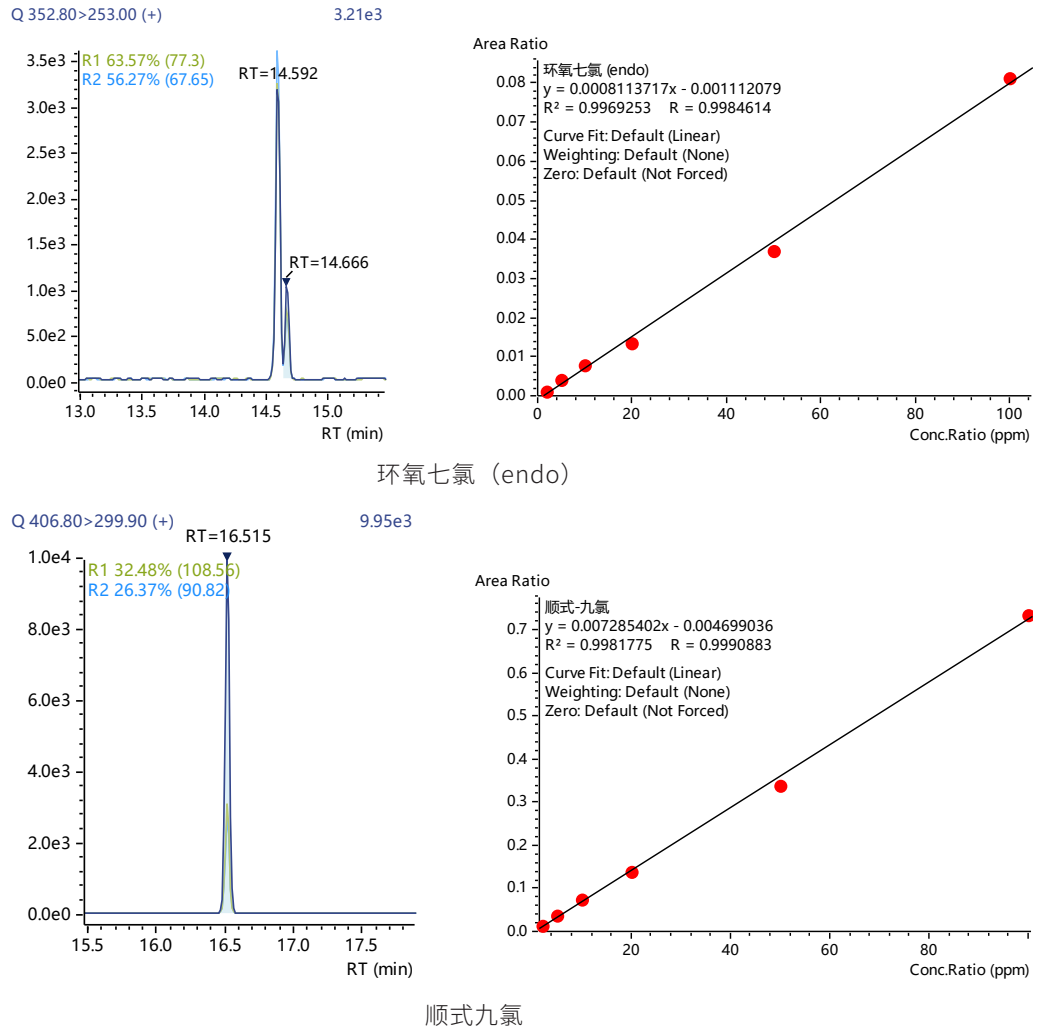


图3 部分有机氯农药 MRM 色谱图 (浓度 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 及标准曲线

3.3 方法的检出限及定量限

在空白样品中加入一定量的有机氯农药标样，制得加标样品，按照样品前处理过程进行处理，并平行测定 7 次计算其标准偏差 S ，此时方法的检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 计算，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量下限，结果见表 2 所示。从表 2 可知，其 23 种有机氯农药的方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。

3.4 加标回收率

称取 10.0 g 空白样品，加入一定体积浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的有机氯标准溶液，配制成有机氯农药浓度分别为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标样品，按上述前处理方式进行处理后，平行测定 6 次的结果计算平均值，计算加标回收率及相对标准偏差，其结果见表 3 所示。

表3 样品加标回收率

No.	化合物名称	加标量 1.0 µg/kg		加标量 8.0µg/kg		加标量 80.0 µg/kg	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	alpha- 六六六	65	9.2	59	4.1	57	8.3
2	六氯苯	48	8.3	46	5.4	46	5.4
3	beta- 六六六	83	4.8	68	3.3	72	8.1
4	gamma- 六六六	71	9.9	62	3.0	60	7.5
5	delta- 六六六	90	4.4	75	4.2	75	8.2
6	艾氏剂	71	5.6	68	4.6	46	8.2
7	环氧七氯 (exo)	79	7.6	77	4.4	69	3.6
8	环氧七氯 (endo)	82	6.5	78	2.4	72	3.1
9	反 - 氯丹	86	7.0	80	5.3	129	4.2
10	o,p'-DDE	87	4.6	81	6.5	74	3.2
11	顺 - 氯丹	89	9.0	80	7.2	70	3.8
12	alpha- 硫丹	70	8.5	80	6.2	43	4.0
13	反式 - 九氯	87	7.0	77	6.2	71	3.0
14	p,p'-DDE	87	4.6	85	6.4	76	2.6
15	狄氏剂	87	12.0	83	5.1	73	2.9
16	o,p'-DDD	92	2.2	93	4.3	82	1.9
17	异狄氏剂	95	7.4	84	5.7	89	3.4
18	beta- 硫丹	54	11.5	94	3.7	45	2.7
19	p,p'-DDD	82	4.9	86	5.2	76	2.1
20	顺式 - 九氯	97	2.1	94	6.0	85	3.3
21	o,p'-DDT	97	3.1	93	2.8	79	1.8
22	p,p'-DDT	107	1.9	98	4.6	87	1.4
23	灭蚁灵	85	2.4	86	7.1	74	1.6

■ 结论

本方法采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了土壤中 23 种有机氯农药残留的检测方法。该方法在 2~100 ng/mL 线性关系良好, 相关系数 R 为 0.998 以上, 方法的最低检出限 (LOD) 在 0.01~0.13 µg/kg 之间, 方法的最低定量限 (LOQ) 在 0.04~0.52µg/kg 之间。在 1、8、80µg/kg 加标量下平行处理 6 次, 其平均回收率在 46%~129% 之间, 相对标准偏差在 1.9%~12.0% 之间。结果表明该方法检测灵敏度、准确度高且抗干扰能力强, 能满足土壤有机氯农药残留检测的要求。

岛津应用云

