

GC-MS 法测定蔬菜和水果中八氯二丙醚

刘永波, 张明霞, 薛瑞芳, 崔磊

(青岛市城市排水监测站, 山东 青岛 266002)

摘要: 建立了固相萃取-GC-MS 法测定蔬菜和水果中八氯二丙醚残留的方法, 样品采用乙腈均质提取, 固相萃取柱净化, 正己烷定容。优化了试验条件, 选择了定性与定量离子, 方法线性良好, 最低检出限为 0.004 7 mg/kg, 加标量为 0.10 mg/L~1.00 mg/L 时, 回收率为 87.0%~96.0%, RSD<4.0%。

关键词: 固相萃取; GC-MS 法; 八氯二丙醚; 蔬菜; 水果

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)01-0028-03

Determination of Octachlorodipropyl Ether in Vegetables and Fruits with GC-MS

LU Yongbo, ZHANG Mingxia, XUE Ruifang, CUI Lei

(Qingdao Municipal Drainage Monitoring Center, Qingdao, Shandong 266002, China)

Abstract Octachlorodipropyl ether residue in vegetables and fruits was detected by GC-MS-SEM with solid phase extraction (SPE). Mixed samples are extracted by acetonitrile and purified by Florisil cartridge, dissolved by hexane. The MDL is 0.004 7 mg/kg after experimental condition was optimized and quality and quantities were selected. The samples spiked at 0.10 mg/L~1.00 mg/L, the recovery is 87.0%~96.0%, the RSD less than 4.0%.

Key words SPE; SEM-GC-MS; Octachlorodipropyl ether; Vegetables; Fruit

八氯二丙醚又称 S421、S2, 学名双(2,3,3,3-四氯丙基)醚, 由三氯乙烯、甲醛和三氯化铝作用制得^[1], 1959 年首次合成^[2], 用作农药增效剂并大量用于蚊香制造, 以减少菊酯类农药用量^[3]。目前国内尚未农产品中八氯二丙醚残留检验标准分析方法, 文献报道的测定方法主要有气相色谱法测定空气和储藏大米中的八氯二丙醚^[4]、气质联用法测定蚊香中的八氯二丙醚^[5]等。今采用固相萃取前处理^[6]、GC-MS 法测定蔬菜和水果中八氯二丙醚残留, 方法简便、快速、准确, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890GC/5973MSD 气质联机, 配 G1701BA 化学工作站, 美国 Agilent 仪器有限公司; KA T18 basic 均质器, 广州仪科实验室技术有限公司; Accu Bond II Florisil 固相萃取柱, 1 000 mg/6 mL, 美国 Agilent 仪器有限公司; 氮吹仪 (自制);

六孔水浴锅; SBS 5200 超声清洗器, 必能信超声 (上海) 有限公司; 食品加工器; AE-200 型电子天平, 瑞士梅特勒公司; 0.22 μm 滤膜, 上海新亚净化器件厂。

乙腈、丙酮、正己烷均为色谱纯试剂 (德国 Merck 公司), 浓缩 200 倍后进 GC, 经检验无干扰峰; 无水硫酸钠 (AR)、无水硫酸镁 (AR), 550 °C~600 °C 烘 4 h, 存放于干燥器中; 氯化钠 (AR), 350 °C 烘 6 h, 存放于干燥器中; 八氯二丙醚标准物质分别购自德国 Dr. Ehrenstorfer-Schäfers 实验室 (纯度 96.0%) 和国家农药质检中心 (纯度 98.5%)。

1.2 仪器分析条件

1.2.1 GC 条件

色谱柱: HP-5MS Phenylmethylsiloxane 5%

收稿日期: 2005-11-08 修订日期: 2006-10-15

作者简介: 刘永波 (1977-), 男, 山东昌邑人, 工程师, 硕士, 主要从事有机污染物分析工作。

二苯基-95%二甲基硅氧烷毛细管柱(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气:He(99.999%);流速:1.0 mL/min;进样口温度:280 °C;进样方式:脉冲不分流进样,140 kPa,1.0 min;柱温:70 °C(保持1.0 min),以25 °C/min升至280 °C(保持1.6 min);总进样时间:11.0 min;进样量:2 μL;八氯二丙醚保留时间:7.86 min。

1.2.2 MS 条件

离子源:EI(70 eV);离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;接口温度:285 °C;EM 电压:1 118 V;采集方式:SM;溶剂延迟:5.0 min;调谐方式:自动调谐。

1.3 样品处理

准确称取 25.00 g 在食品加工器中加工好的样品于 150 mL 烧杯中,加入 50.0 mL 乙腈,在均质器中高速均质 2 min。在 100 mL 具塞量筒中放入 5 g~7.5 g NaCl,过滤匀浆好的样品,收集 40 mL~50 mL 滤液,盖上塞子,剧烈震荡 1 min,在室温下静置约 10 min,让乙腈相和水相分层。吸取乙腈相,过铺有滤纸的玻璃漏斗,滤纸上放 5 g~8 g 无水 Na₂SO₄ 和无水 MgSO₄ 混合物(质量比为 1:2)。准确量取 10 mL 乙腈相溶液于 50 mL 烧杯中,在 80 °C 水浴上用蒸汽加热,杯内缓缓通入氮气流吹动,蒸发近干,加入 2.0 mL 正己烷溶解。将 Fbrisil 固相萃取柱先后用 5 mL 15% 丙酮/正己烷混合液和 5 mL 正己烷淋洗,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即将烧杯中已溶解的样品加到已活化的 Fbrisil 柱上,并用 15 mL 离心管接收洗脱液,靠重力过柱,逐滴流下,如果流速过慢,适当增加正压,使溶液成滴连续流下。用 5 mL 15% 丙酮/正己烷混合液冲洗烧杯,当液面到达柱吸附层表面时,加到柱上洗脱,并重复上述操作。将 15 mL 离心管收集的洗脱液于氮吹仪上(水浴温度 60 °C)缓缓蒸发至近干,用正己烷准确定容至 2.0 mL,过 0.22 μm 滤膜,样品进 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 提取剂的选择

检验农药残留,提取剂的选择很关键。分别选用乙酸乙酯、正己烷、乙腈作为提取剂,结果表明,乙酸乙酯和正己烷无法实现提取液的分层,而用乙腈提取时分离很好,故该试验选择乙腈作提取剂。

2.2 固相萃取柱使用的优点

使用固相萃取柱净化萃取液,有效消除了基质干扰带来假阳性的影响,而且节省有机溶剂用量,最大限度地减少了大量使用有机溶剂对环境造成的二次污染。图 1 和图 2 为不使用与使用固相萃取柱白菜基质的对比图,可以看出,使用固相萃取柱后,背景干扰明显降低。

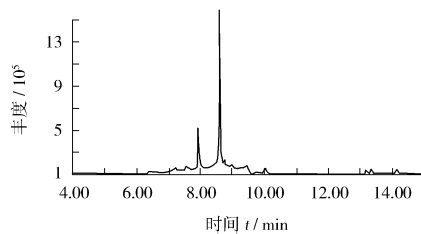


图 1 白菜的总离子流色谱峰(未过固相萃取柱)

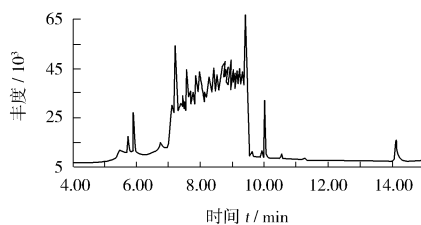


图 2 白菜的总离子流色谱峰(过固相萃取柱)

2.3 定性及定量离子的选择

定性及定量离子的选择应考虑以下几点:特征性高、质量数高、重现性好、与柱流失碎片离子不同。鉴于以上条件,该试验选择 83、130、132、134 作为八氯二丙醚的 SM 离子,其中 132 为定量离子,其余 3 个为定性离子。八氯二丙醚的提取离子色谱峰和质谱峰分别见图 3 和图 4。

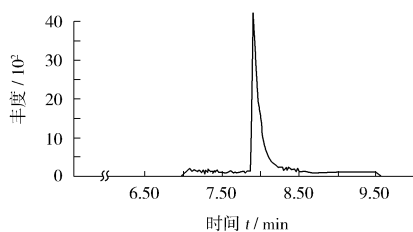


图 3 八氯二丙醚的提取离子色谱峰

2.4 最低检出限的确定

检出限(Limit of Detection)是衡量仪器或方法灵敏度的指标,应低于目标化合物的最大残留限量(MRL),最好低一个数量级。最低检出限(LOD)

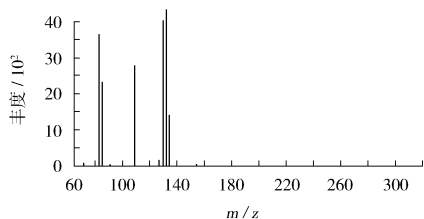


图 4 八氯二丙醚的质谱峰

是在色谱图上可清楚确认的分析目标物色谱峰的下限,通常为噪声的 3 倍 ($SN = 3$)。安捷伦化学工作站装有计算 LOD 的软件,通过宏命令可以自动计算 LOD 值。经计算,该方法测定八氯二丙醚的最低检出限为 0.0047 mg/kg 。

2.5 标准曲线的绘制

准确称取八氯二丙醚标准品 50.00 mg 于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容至刻度,作为母液,于冰箱内保存。将母液用正己烷稀释配制成 0.1 mg/L 、 0.5 mg/L 、 1.0 mg/L 、 2.0 mg/L 、 5.0 mg/L 标准溶液系列,分别取 $2.0 \mu\text{L}$ 进样测定。以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准曲线,回归方程为: $Y = 1.92 \times 10^6 X - 1.97 \times 10^4$, $r = 0.9999$ 。

2.6 精密度与加标回收试验

向不同基质样品如白菜、油菜、草莓、人参根、牛杆菌中分别添加 $0.10 \text{ mg/L} \sim 1.00 \text{ mg/L}$ 八氯二丙醚标准溶液,6 次平行测定,平均回收率为 $87.0\% \sim 96.0\%$, $RSD < 4.0\%$,符合农残分析要求。白菜和草莓样品精密度与加标回收试验结果见表 1。

3 结论

采用固相萃取 - GC - MS 法测定蔬菜和水果

表 1 白菜和草莓样品精密度与加标回收试验结果 ($n = 6$)

样品	加标量	平均测定值	平均回收率	RSD
	$w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	%	%
白菜	0.10	0.0917	91.7	3.2
	0.50	0.438	87.7	3.9
	1.00	0.960	96.0	1.5
草莓	0.10	0.0875	87.5	2.1
	0.50	0.465	93.0	2.3
	1.00	0.942	94.2	1.2

中的八氯二丙醚,与传统的气相色谱法和高效液相色谱法相比,具有快速、方便、回收率和灵敏度高等优点。采用选择离子方式有效消除了基质干扰带来的假阳性,而且最低检出限在欧盟、美国、日本、韩国、联合国粮农组织 (FAO) 及世界卫生组织 (WHO) 规定的最大残留以下,适用于常规实验室分析。

[参考文献]

- [1] 王箴. 化工词典 [M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [2] BECKE F, SPERBERH. Octachlorodipropyl ether US, 02913500 [P]. 1959- 11- 17.
- [3] MRUSEK K. The usage of S- 2 in household insecticide products [C] // Proceeding of the international seminar on recent development of mosquito coils efficacy, toxicology, environmental impact and legislation Malaysia Penang 1996 29- 32
- [4] YOSHIDA S, TAGUCHI S, FUKUSHIMA S. Residual status of Chlorpyrifos and Octachlorodipropyl ether in ambient air and polished rice stock in houses five years after application for termite control [J]. Journal of Health Science, 2000, 46(2): 104- 109.
- [5] KRUEGER R J, DNOFF T M, ZHANG X F. Octachlorodipropyl ether (S- 2) mosquito coils are inadequately studied for residential use in Asia and illegal in the United States [J]. Environment Health Perspectives, 2003, 111(12): 1439- 1442.
- [6] 王梅, 张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 13- 16

• 简讯 •

《饮用水水源保护区划分技术规范》颁布

由国家环保总局制定颁布的《饮用水水源保护区划分技术规范》将于 2007 年 2 月 1 日起实施。这一标准规定了地表水饮用水水源保护区、地下水饮用水水源保护区划分的基本方法和饮用水水源保护区划分技术文件的编制要求,是防治饮用水水源地污染、保证饮用水安全的指导性标准。

为贯彻落实国务院《关于落实科学发展观加强环境保护的决定》关于“要科学划定和调整饮用水水源保护区,切实加强饮用水水源保护,建设好城市备用水源,解决好农村饮水安全问题”的要求,设立饮用水水源地保护区,是保护饮用水水源地最大可能免受人类活动影响、保证水质安全的重要措施。

摘自 www. jshb. gov. cn 2007 年 1 月 24 日