

· 监测技术 ·

GC/MS法测定环境空气中痕量 POPs类有机氯农药及降解产物

李娟, 章勇

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:采用快速溶剂萃取-氟罗里硅土柱净化-气相色谱/质谱联用法测定环境空气中 POPs类有机氯农药及其降解产物。艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、六六六、滴滴涕、七氯、氯丹、灭蚁灵及其降解产物的检出限为 2.0 ng~4.6 ng, 空白加标回收率为 62.1%~118%, RSD为 6.8%~15.2%。

关键词:有机氯农药;降解产物;GC/MS法;环境空气

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)06-0033-04

Determination of Trace Organo-Chlorine Pesticides and Their Degradative Products in Ambient Air by GC/MS

LI Juan, ZHANG Yong

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: A method was established to determine organo-chlorine pesticides of POPs and their degradative products in the ambient air by accelerated solvent extraction-florisil purify-GC/MS. The detection limits of dieldrin, dieldrin, endrin, BHC, DDT, heptachlor, chlordane, dieldrin and their degradative products were from 2.0 ng to 4.6 ng. The blank recoveries were from 62.1% to 118% and the RSD were from 6.8% to 15.2%.

Key words: Organo-chlorine pesticides; Degradation product; GC/MS; Ambient air

有机氯农药是持久性有机污染物(简称 POPs)中的一大类,包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、六六六、滴滴涕、七氯、氯丹、灭蚁灵等,是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素^[1]。有机氯农药对人的危害表现为通过食物富集、长期环境暴露而引发致畸、致癌和致突变作用。尽管我国和世界上多数国家已经停止了多数高毒性有机氯农药的生产和使用,但由于其结构稳定、难氧化分解等特性,有机氯农药在环境中的转化、残留还将持续相当长的一段时期。目前我国还没有针对空气中 POPs类有机氯农药测定的标准监测方法。今采用大流量采样器(带 PM₁₀动力切割采样头)、PUF玻璃纤维滤膜采集样品,快速溶剂萃取^[2]-氟罗里硅土柱净化^[3]-气相色谱/质谱联用法(GC/MS)测定环境空气中 POPs类有机氯农药^[4-5]及其降解产物,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890/5975c型气相色谱/质谱联用仪,美国 Agilent公司;DNEX ASE 200型快速溶剂萃取仪,美国 DNEX公司;氮吹浓缩仪,美国 ZY-MARK公司。

100 mg/L 有机氯混合标准样品(Pesticide - Mix 1037),美国 SUPELCO公司;200 mg/L 十氯联苯标准溶液,美国 SUPELCO公司;200 mg/L 邻硝基溴苯溶液、200 mg/L 四氯间二甲苯标准溶液,美国 ACCUSTANDARD公司;氟罗里硅土柱(1 g, 6 mL),美国 SUPELCO公司;二氯甲烷、丙酮,农粮级;无水硫酸钠,优级纯。

1.2 色谱条件

DB-5ms 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 270℃,不分流进样,

收稿日期:2008-04-11;修订日期:2008-08-12

作者简介:李娟(1973—),女,江苏金坛人,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

0.75 min后开启分流阀,分流流量 40 mL/min;柱温 40 (保持 2 min),以 20 /min升至 230 (保持 8 min);柱流量(He气)1.0 mL/min;离子源温度 230 ;四级杆温度 150 ;接口温度 270 。

1.3 测定步骤

将 PUF 玻璃纤维滤膜放入快速溶剂萃取仪的萃取池中,加入一定量的硅藻土及 10 ng 替代物四氯间二甲苯,用二氯甲烷/丙酮混合溶液(体积比为 1:1)快速溶剂萃取。如果萃取过程中出现少量水,可向萃取液接收瓶中加入一定量的无水硫酸钠除水。将萃取液氮吹浓缩至近干,用正己烷定容至 1 mL~2 mL。

取约 12 mL 二氯甲烷/丙酮混合溶液(体积比为 9:1)洗涤活化氟罗里硅土柱,将上述正己烷浓缩液转移至小柱上过柱净化。用正己烷/丙酮混合溶液(体积比为 9:1)洗涤,接收约 10 mL 洗涤液至浓缩管,氮吹浓缩、准确定容至 1.0 mL 后,加入 10 ng 1-溴-2-硝基苯和 10 ng 十氯联苯混合内标溶液,继续氮吹浓缩至约 100 μL,供 GC/MS 选择离子模式分析。

1.4 标准曲线配制

配制 10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 有机氯农药标准溶液系列,分别加入 1-溴-2-硝基苯和十氯联苯混合内标溶液使内标质量浓度均为 100 μg/L。

1.5 气相色谱系统检查

用 100 μg/L 4,4'-DDT 和异狄氏剂作气相色谱系统检查。4,4'-DDT 易降解成 4,4'-DDD 和 4,4'-DDE,异狄氏剂易降解成狄氏剂醛和狄氏剂酮。当 DDT 降解率 20%、二者总降解率 30% 时,系统检查合格。

降解率计算公式为(式中 A 代表峰面积):

$$\text{DDT 降解率}(\%) = \frac{A_{(DDE+DDD)}}{A_{(DDE+DDD+DDT)}} \times 100$$

$$\text{异狄氏剂降解率}(\%) =$$

$$\frac{A_{(\text{异狄氏醛} + \text{异狄氏酮})}}{A_{(\text{异狄氏剂} + \text{异狄氏醛} + \text{异狄氏酮})}} \times 100$$

$$\text{总降解率}(\%) = \text{DDT 降解率}(\%) + \text{异狄氏剂降解率}(\%)$$

1.6 标准总离子流图谱

100 μg/L 有机氯农药标准溶液 GC/MS 选择离子扫描总离子流图谱见图 1。

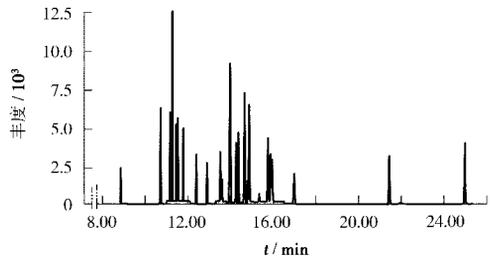


图 1 标准总离子流图谱

2 结果与讨论

2.1 分析目标组分

POPs 类有机氯农药及其降解产物分析目标组分见表 1。

表 1 分析目标组分

化合物	降解产物
艾氏剂 (Aldrin)	
氯丹 (Chlordane)	- 氯丹 (cis) 顺-九氯 (cis-nonachlor)
	- 氯丹 (trans) 反-九氯 (trans-nonachlor)
	氧化氯丹 (oxychlordane)
滴滴涕 (DDT)	2,4'-DDT 2,4'-DDE, 2,4'-DDD
	4,4'-DDT 4,4'-DDE, 4,4'-DDD
狄氏剂 (Dieldrin)	
异狄氏剂 (Endrin)	
六六六 (HCB)	- HCB
	- HCB
	- HCB
	- HCB
七氯 (Heptachlor)	环氧七氯 (A,B-Heptachlorepoxyde)
灭蚊灵 (Mirex)	

2.2 相对响应因子与检出限

为校正微量浓缩体积的偏差,样品分析中的内标物在微量浓缩前加入。该试验以两种不同沸点范围的内标物邻硝基溴苯和十氯联苯,计算 22 种 POPs 类有机氯农药及降解产物的平均响应因子 (RF)。

$$RF = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_x}$$

式中, A_x 为目标化合物特征离子峰面积; A_{is} 为内标化合物特征离子峰面积; C_{is} 为内标化合物质量浓度; C_x 为目标化合物质量浓度。

在空白 PUF 玻璃纤维滤膜中加入 POPs 类有机氯农药及其降解产物 10 ng, 经与样品相同步骤处理后 GC/MS 平行测定 7 次, 以标准偏差的 3 倍计算检出限。22 种 POPs 类有机氯农药及其降解产物的相对响应因子与检出限见表 2。

表 2 POPs类有机氯农药及其降解产物的相对响应因子与检出限

化合物	相对响应因子					平均值	检出限 m / ng
	10.0 $\mu g/L$	20.0 $\mu g/L$	40.0 $\mu g/L$	50.0 $\mu g/L$	100 $\mu g/L$		
四氯间二甲苯	3.62	3.55	3.75	3.17	4.14	3.65	1.7
-六六六	2.56	2.51	2.65	2.37	2.94	2.61	4.6
-六六六	2.08	1.99	2.05	1.90	2.31	2.07	3.4
-六六六	2.08	1.99	2.05	1.93	2.42	2.09	4.4
-六六六	1.89	1.83	1.90	1.83	2.22	1.93	2.0
七氯	1.81	1.79	1.86	1.76	2.10	1.86	4.3
艾氏剂	2.00	1.98	2.07	1.79	2.31	2.03	3.3
环氧七氯 (B)	0.55	0.53	0.55	0.55	0.60	0.56	2.7
氧化氯丹	0.17	0.16	0.17	0.16	0.19	0.17	2.8
环氧七氯 (A)	0.09	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	3.8
-氯丹	0.79	0.76	0.79	0.78	0.90	0.80	2.5
2,4'-DDE	0.68	0.65	0.67	0.68	0.78	0.69	3.6
-氯丹	0.73	0.69	0.70	0.71	0.81	0.73	2.3
反-九氯	0.74	0.72	0.75	0.77	0.91	0.78	2.9
4,4'-DDE	1.00	0.95	0.97	1.03	1.15	1.02	3.1
狄氏剂	0.11	0.11	0.11	0.13	0.11	0.11	2.0
2,4'-DDD	1.47	1.40	1.43	1.58	1.77	1.53	3.7
异狄氏剂	0.11	0.10	0.11	0.11	0.12	0.11	3.5
4,4'-DDD	1.20	1.11	1.12	1.32	1.31	1.21	2.7
2,4'-DDT	0.85	0.84	0.88	0.95	1.07	0.92	3.8
顺-九氯	0.57	0.56	0.57	0.62	0.72	0.61	2.5
4,4'-DDT	0.67	0.63	0.64	0.69	0.73	0.67	4.0
灭蚊灵	0.84	0.83	0.85	0.79	0.95	0.85	3.1

四氯间二甲苯、-六六六、-六六六、-六六六、-六六六、七氯、艾氏剂的内标为邻硝基溴苯,其他 16 种化合物的内标为十氯联苯。

2.3 精密度与加标回收试验

标准,与样品相同步骤处理后测定,结果见表 3。

在空白滤膜中加入 10 ng POPs类有机氯农药

表 3 精密度与加标回收试验结果

化合物	出峰顺序	保留时间 t/min	选择离子扫描目标离子	回收率 / %	RSD / %
四氯间二甲苯	2	10.72	244/242/171	41.8 ~ 57.6	5.8
-六六六	3	11.17	219/217/111	84.0 ~ 105	15.2
-六六六	4	11.45		67.3 ~ 90.3	11.3
-六六六	5	11.53		73.8 ~ 107	14.6
-六六六	6	11.78		62.1 ~ 84.0	6.8
七氯	7	12.39	272/274/100	79.1 ~ 118	14.2
艾氏剂	8	12.89	263/265/293	87.7 ~ 101	10.9
环氧七氯 (B)	9	13.52	353/355/389	75.5 ~ 96.9	8.9
氧化氯丹	10	13.54	387/389/185	70.2 ~ 89.9	9.3
环氧七氯 (A)	11	13.59	353/355/253	71.3 ~ 86.6	12.6
-氯丹	12	13.96	373/375/272	82.3 ~ 92.2	8.4
2,4'-DDE	13	14.00	318/246/248	74.2 ~ 97.2	11.9
-氯丹	14	14.26	373/375/272	82.4 ~ 96.3	7.7
反-九氯	15	14.36	407/409/272	82.7 ~ 92.2	9.5
4,4'-DDE	16	14.66	318/316/246	86.1 ~ 92.4	10.4
狄氏剂	17	14.80	263/265/277	102 ~ 117	6.8

续表

化合物	出峰顺序	保留时间 t/min	选择离子扫描目标离子	回收率 /%	RSD /%
2,4'- DDD	18	14. 88	235 /237 /165	85. 9 ~ 116	12. 4
异狄氏剂	19	15. 35	263 /265 /279	88. 8 ~ 113	11. 6
4,4'- DDD	20	15. 75	235 /237 /165	79. 9 ~ 109	9. 0
2,4'- DDT	21	15. 87	235 /237 /165	87. 2 ~ 112	12. 6
顺 - 九氯	22	15. 94	407 /409 /272	86. 0 ~ 107	8. 2
4,4'- DDT	23	16. 98	235 /237 /165	86. 7 ~ 111	13. 3
灭蚊灵	24	21. 44	272 /274 /237	79. 0 ~ 96. 2	10. 3

峰 1 为内标邻硝基溴苯,保留时间为 8. 86 min;峰 25 为内标十氯联苯,保留时间为 24. 98 min.

2.4 样品总离子流图谱

实际样品加标测定 GC/MS选择离子扫描总离子流图谱见图 2。

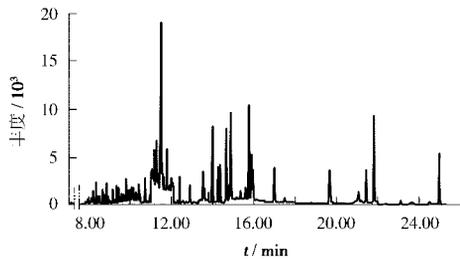


图 2 样品总离子流图谱

2.5 实际样品测定

用该方法测定环境空气样品(采样体积为 300 m³),结果见表 4,检出目标物质以六六六和滴滴涕降解产物为主。

表 4 实际样品测定结果 ng

化合物	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
- 六六六	89. 6	10. 4	4. 19	—
- 六六六	—	—	—	—
- 六六六	299	—	—	—
- 六六六	—	—	—	—
七氯	—	—	—	—
艾氏剂	—	—	—	—
环氧七氯 (B)	2. 28	—	—	—
氧化氯丹	—	—	—	—
环氧七氯 (A)	—	—	—	—
- 氯丹	—	—	—	—

续表

化合物	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
2,4'- DDE	—	—	—	—
- 氯丹	—	—	—	—
反 - 九氯	—	—	—	—
4,4'- DDE	0. 190	0. 980	—	—
狄氏剂	—	—	—	—
2,4'- DDD	—	—	—	—
异狄氏剂	—	—	—	—
4,4'- DDD	33. 7	—	4. 67	—
2,4'- DDT	—	—	—	—
顺 - 九氯	3. 93	—	—	—
4,4'- DDT	—	—	10. 2	—
灭蚊灵	—	—	—	—

3 结语

采用快速溶剂萃取、氟罗里硅土柱净化、微量浓缩和 GC/MS选择离子扫描测定环境空气样品中 POPs类有机氯农药及其降解产物,方法灵敏,精密度良好,实际样品加标回收分析结果也令人满意。

[参考文献]

[1] 李金. 有害物质及其检测 [M]. 北京:中国石化出版社, 2002: 163 - 170.
 [2] EPA 3545, Accelerated solvent extraction-organics[S].
 [3] EPA 3620c, Florisil cleanup [S].
 [4] 杨丽莉,邓延慧. 超声波萃取 - 气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14 (3): 33 - 34.
 [5] 王赞,杨嘉谟,万辉. 痕量有机氯化合物分析中的样品预处理方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14 (5): 8 - 10.