

气相色谱/负离子化学电离质谱法测定 地表水中硫丹及其代谢物

缪建军¹ 徐锦忠² 於香湘¹ 吴鹏¹

(1. 南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006;

2. 江苏中谱检测有限公司, 江苏 南京 210032)

摘要: 采用气相色谱/负离子化学电离质谱法测定地表水中的硫丹及其代谢物, 用正己烷提取, 外标法定量。 α -硫丹、 β -硫丹及硫丹硫酸酯在 0.200 $\mu\text{g/L}$ ~ 10.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 方法检出限分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.008 $\mu\text{g/L}$ 及 0.010 $\mu\text{g/L}$ 。空白加标平行测定的 RSD 为 3.9% ~ 4.8%。地表水样品加标回收率为 85.5% ~ 93.8%。

关键词: α -硫丹; β -硫丹; 硫丹硫酸酯; 气相色谱/负离子化学电离质谱法; 地表水

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)02-0048-03

Determination for Endosulfan and Its Metabolin in Surface Water by GC/MS with NCI

MIAO Jian-jun¹, XU Jin-zhong², YU Xiang-xiang¹, WU Peng¹

(1. Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China;

2. Jiangsu Zhong-pu Test Co. LTD, Nanjing, Jiangsu 210032, China)

Abstract: A method for determining endosulfan and its metabolin in surface water was established by using GC/MS with NCI, hexane as extractive solution, quantization by external standard method. Linearity of calibration curve of α -endosulfan, β -endosulfan and endosulfan sulfate were good in range from 0.200 $\mu\text{g/L}$ to 10.0 $\mu\text{g/L}$, the method detection limits 0.010 $\mu\text{g/L}$, 0.008 $\mu\text{g/L}$ and 0.010 $\mu\text{g/L}$ respectively for the three compounds, RSD of blank and spiked duplicates from 3.9% to 4.8%, spiked recoveries of surface water samples from 85.5% to 93.8%.

Key words: α -Endosulfan; β -Endosulfan; Endosulfan sulfate; GC/MS with NCI; Surface water

硫丹是一种非内吸性高毒有机氯类杀虫杀螨剂, 有 α -硫丹和 β -硫丹两种异构体, 代谢产物为硫丹硫酸酯。硫丹对果树、蔬菜、茶树等多种作物害虫螨有良好防效, 施用后会通过地表径流作用进入水体。由于硫丹性质稳定, 可在水体中长时间存在, 并通过水环境和水生食物链进入且富集在鱼类体内, 不仅对鱼类有较大的毒害作用, 而且危害食品安全。因此, 对水体中硫丹及其代谢物的测定具有重要意义^[1]。检测硫丹最常用的方法有气相色谱/电子捕获检测法(GC/ECD) 和气相色谱/电子轰击离子化质谱法(GC/MS-EI)^[2-7]。ECD对硫丹的响应值很高, 但是干扰峰较多, 定性比较困难; 常规

GC/MS-EI定性准确性好, 但检出限较高, 测定水体中低浓度硫丹比较困难, 需要高倍数浓缩富集, 前处理繁琐。气相色谱/负离子化学电离质谱(GC/MS-NCI)是在正离子质谱基础上发展起来的一种技术, 在常规EI质谱中, 以电离方式产生碎片正离子, 组成正离子质谱以定性定量; 而在负离子化学电离质谱中, 具有电负性的化合物形成负离子流, 用改进的质谱仪捕获不同质荷比的负离子, 得到负离子质谱, 谱图简单, 有很强的特征离子峰。在负离子质

收稿日期: 2011-05-30; 修订日期: 2011-12-12

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目(1008)

作者简介: 缪建军(1980—), 男, 江苏如皋人, 工程师, 博士, 从事环境监测工作。

谱中 样品的负离子流比一般质谱法的正离子流要大 100~1 000 倍 因而具有更高的灵敏度 是电负性化合物的理想检测手段^[8]。目前,气相色谱/负离子化学电离质谱法在环境有机物检测中的应用较少,今采用该方法测定水中的硫丹及硫丹硫酸酯,操作简便,灵敏度高,定性准确。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC 6890-MS 5973 型气相色谱/质谱联用仪(负离子化学电离源) 美国安捷伦公司。

100 mg/L α -硫丹、 β -硫丹及硫丹硫酸酯标准溶液 购于农业部环境保护科研监测所;正己烷(农残级);氯化钠、无水硫酸钠(分析纯)。

1.2 样品前处理

取 50 mL 水样于 100 mL 分液漏斗中,加入 10 mL 正己烷和 10 g 氯化钠,振荡萃取 5 min,静置分层。有机相经无水硫酸钠小柱过滤干燥后,取 1.5 mL 于进样小瓶中,待 GC/MS 分析。

1.3 GC/MS 分析条件

色谱条件: DB-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 1.0 μ m);升温程序为初始温度 110 $^{\circ}$ C,以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 260 $^{\circ}$ C,再以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C(保持 3 min);进样口温度 250 $^{\circ}$ C;接口温度 280 $^{\circ}$ C;不分流进样,进样体积 1 μ L。

质谱条件:负离子化学电离源;接口温度 280 $^{\circ}$ C;反应气为甲烷;溶剂延迟时间 4 min。以选择离子方式(SIM)采集数据,选择离子质量数见表 1。

表 1 分析物目标离子质量数

Table 1 Mass numbers of target ions for analytes

化合物	CAS 编号	定量离子	参考离子
α -硫丹	959-98-8	406	408, 404, 372
β -硫丹	33213-65-9	406	408, 404, 372
硫丹硫酸酯	1031-07-8	386	384, 352

2 结果与讨论

2.1 色谱分离效果

1.00 μ g/L 硫丹和硫丹硫酸酯标准溶液在 SIM 模式下的总离子流见图 1。在 8 min 内,各组分得

到了良好的基线分离,峰形对称且尖锐,能够满足定性与定量要求。

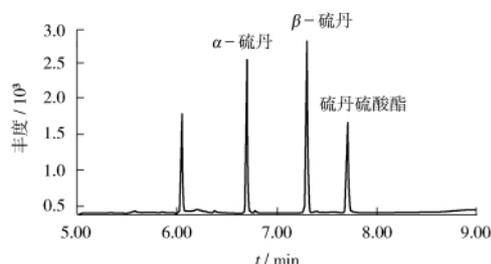


图 1 硫丹和硫丹硫酸酯标准色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of endosulfan and endosulfan sulfate standard solution

2.2 标准曲线

将 α -硫丹、 β -硫丹及硫丹硫酸酯标准溶液用正己烷稀释,配制成 0.200 μ g/L、0.500 μ g/L、1.00 μ g/L、2.00 μ g/L、5.00 μ g/L、10.0 μ g/L 混合标准溶液系列,在上述条件下测定。以响应值对应质量浓度绘制标准曲线,各组分的回归方程与相关系数见表 2。

2.3 方法检出限

方法检出限采用美国 EPA SW-846 的定义: $MDL = t \times SD$ 。式中,当重复测定 7 次、置信水平为 99% 时, t 值取 3.143; SD 为重复测定 7 次的标准偏差。在纯水空白中加入 0.040 μ g/L 硫丹和硫丹硫酸酯标准溶液,在上述条件下平行测定 7 次,计算各组分的检出限,结果见表 2。

由表 2 可见,水中硫丹和硫丹硫酸酯的方法检出限在 0.008 μ g/L ~ 0.010 μ g/L 之间,与 EPA 508 GC/ECD 方法的检出限相当。许秀艳等^[4]采用固相萃取-GC/MS 法,检出限也能达到同等数量级,但固相萃取处理水样时浓缩了约 1 000 倍。

2.4 精密度与加标回收试验

在纯水空白中添加不同质量浓度的硫丹和硫丹硫酸酯标准溶液,在上述条件下平行测定 5 份,计算精密度(RSD)与加标回收率,结果见表 2。

2.5 实际水样测定

用上述方法测定地表水样品,并进行加标回收测定(1.00 μ g/L),结果见表 3。

表 2 标准曲线、方法检出限及精密度与加标回收试验结果

Table 2 Test results of standard curve, method detection limit, precision and spiked recovery

化合物	回归方程	相关系数 <i>r</i>	加标 0.200 μg/L		加标 0.200 μg/L		MDL	MDL(EPA 508)
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	<i>I</i> (μg · L ⁻¹)	<i>I</i> (μg · L ⁻¹)
α-硫丹	$y = 1.29 \times 10^3 x - 16$	0.999 7	87.1	4.8	87.8	4.3	0.010	0.009
β-硫丹	$y = 1.54 \times 10^3 x - 38$	0.999 5	88.2	4.0	89.6	3.9	0.008	0.024
硫丹硫酸酯	$y = 1.13 \times 10^3 x - 5$	0.998 8	93.7	4.3	94.3	4.0	0.010	0.002

表 3 实际水样测定结果

Table 3 Test results of water samples

化合物	样品 1		样品 2	
	测定值 ρ (μg · L ⁻¹)	回收率/%	测定值 ρ (μg · L ⁻¹)	回收率/%
α-硫丹	—	86.3	1.22	85.5
β-硫丹	—	87.7	—	86.3
硫丹硫酸酯	—	93.2	—	93.8

3 结语

采用气相色谱/负离子化学电离质谱法测定地表水中的硫丹及其代谢物,分析灵敏度高于普通的电子电离质谱法,与电子捕获检测方法接近,同时可以通过质谱对分析物定性。该方法灵敏度高,操作简单,可推广用于水体中其他电负性化合物的快速测定。

[参考文献]

[1] 朱鲁生,于建垒,李光德,等. 硫丹环境毒理研究进展[J]. 环境科学进展,1996,4(1):41-49.
 [2] 张莉. 基质标准校正-气相色谱-质谱法同时检测地下水中有有机氯农药和多环芳烃[J]. 分析实验室,2010,29(2):19-22.

[3] 谢增瑞,庞立新,程相华,等. 固相萃取 GC/MS 法对水溶液中硫丹的检验[J]. 质谱学报,2003,24:123-124.
 [4] 许秀艳,张颖,程麟钧,等. 固相萃取-GC/MS 法测定水中 16 种有机氯农药[J]. 环境监测管理与技术,2010,22(6):51-54.
 [5] 宗栋良,常爱敏,张光明,等. 深圳主要河流中农药类环境激素污染调查[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(6):39-43.
 [6] 唐红卫,夏凡,刘鸣. 双柱双检测器气相色谱仪测定有机氯农药方法的研究[J]. 上海环境科学,2004,23(4):168-172.
 [7] 柯常亮,陈洁文,林钦,等. 鱼、虾、贝中硫丹残留量的气相色谱测定[J]. 农药,2009,48(7):515-518.
 [8] 张萌萌,王新红,闫景明,等. 大气颗粒物中硝基多环芳烃的气相色谱-化学电离离子-质谱联用法分析[J]. 环境化学,2010,29(3):376-382.

(上转第 47 页)

望成为更加完善的现场检测铜的新方法,为环境安全控制提供技术保障。

[参考文献]

[1] 顾咏红. 火焰、石墨炉原子吸收法测定地表水中铜和镉[J]. 环境监测管理与技术,2005,17(5):31-32.
 [2] 田宗祥,张玲清. 规模化养猪场排泄物和污水铜、锌含量的检测[J]. 畜牧与兽医,2010,42(7):45-46.
 [3] 周之荣,王文敏,章水萍. 氧化中性红褪色光度法测定食品中的痕量铜(II)[J]. 食品工业科技,2005,26(5):163-164.
 [4] 申金山,李献锐. 液相化学发光法测定粮食中的微量铜[J]. 食品工业科技,2001,22(3):78-79.
 [5] 陈长应. 溶剂浮选分光光度法测定生活饮用水中铜[J]. 环

境监测管理与技术,2009,21(3):50-51.
 [6] 欧阳云. 火焰原子吸收光谱法测定水质中低含量铜的质量控制[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(2):362.
 [7] 李方,侯旭,张新申. 茶叶、银杏叶中铅(II)、镉(II)的测定[J]. 分析化学,2003,31(3):380-381.
 [8] LI H, SADLER P J, SUN H. Coordination chemistry of metals in medicine: Target sites for bismuth[J]. Coordination Chemistry Reviews,1999(185):689-709.
 [9] 谢俊平,卢新. 酶抑制法快速检测食品中重金属研究进展[J]. 食品研究与开发,2010,31(8):220-223.
 [10] 李彤,伊丽丽,魏福祥,等. 重金属离子对葡萄糖氧化酶电极抑制作用的研究[J]. 河北科技大学学报,2009,30(2):166-170.
 [11] 刘京萍,李金,葛兴. 葡萄糖氧化酶抑制法检测食品中铜、锡、铅的残留[J]. 北京农学院学报,2007,22(4):59-62.