

加压流体萃取-固相萃取-气质法测定土壤中的 26 种有机氯

北京莱伯泰科仪器股份有限公司

前言：

2016 年 5 月 31 日，《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”)正式由国务院印发实施。此次详查对检测项目、分析方法和参考标准做了明确的规定，其中关于土壤中有有机氯农药的测定，采用《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》报批稿测试方法。

加压流体萃取技术是近年来发展起来的一种在高温、高压条件下快速处理固体或半固体样品的方法，与常用的索氏提取、超声提取、微波萃取技术等方法相比，具有节省溶剂、快速、回收率高、健康环保、自动化程度高等明显优势。

本实验介绍了使用莱伯泰科高效压力溶剂萃取系统 (HPSE) 提取土壤中的 26 种有机氯，Sepline-S2 全自动固相萃取系统净化，MV5 多通道平行浓缩系统浓缩后用气质联用仪进行检测的一整套方法。



关键词： 土壤 有机氯 HPSE Sepline MV5

1、实验部分

1.1 仪器和设备

HPSE-E 高效压力溶剂萃取系统(莱伯泰科公司)；

Sepline-S2 全自动固相萃取系统(莱伯泰科公司)；



北京莱伯泰科仪器股份有限公司
地址：北京顺义区空港工业区B区安庆大街6号
电话：010-80486450
传真：010-80486354

MV5 多通道平行浓缩系统（莱伯泰科公司）；

7890B 气相色谱-5977B 质谱联用仪（安捷伦公司）；

1.2 试剂和样品

正己烷（农残级）；丙酮（农残级）；

快速溶剂萃取溶剂：正己烷-丙酮混合溶剂，1+1（V/V）；

固相萃取洗脱溶剂：正己烷-丙酮混合溶剂，9+1（V/V）；

有机氯标准使用液（200 μg /mL，溶剂为正己烷）；

内标使用液（10 mg/L，溶剂为正己烷）；

替代物使用液（10 mg/L，溶剂为正己烷）；

弗罗里硅土固相萃取柱（1g/6mL，LabTech）；

硅藻土（置于马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4h，冷却后贮于玻璃瓶中于干燥器内保存）。

1.3 土壤样品处理

1.3.1 提取

取研细过筛后的环境土样 5g，与 3g 硅藻土混合均匀，装填至 11mL 的萃取罐中。同样方法装填好两个萃取罐后，置于 HPSE 中（双通道运行，可同时萃取两个样品），萃取溶剂为丙酮—正己烷（1: 1，体积比）混合溶液，系统压力 10.34Mpa，萃取温度 100 $^{\circ}\text{C}$ ，加热平衡时间 2min，静态萃取时间 6min，冲洗体积 60%，N₂吹扫 60s。循环运行两次。萃取液收集到 60mL 收集管中。

1.3.2 浓缩

将收集管置于 MV5 中，浓缩温度 35 $^{\circ}\text{C}$ ，开启氮吹针定时跟随功能。浓缩过程中使用正己烷淋洗收集管，最后置换溶剂为正己烷，样品体积在 1mL 左右。

1.3.3 净化

净化过程采用弗罗里硅土柱净化方式。具体方法如下：

按照图 1 方法进行净化实验，其中丙酮正己烷溶液配比为 1: 9，体积比。收集液用 MV5 浓缩至近干，用正己烷定容至 1mL，待测。

类型	收集	收集位置	溶剂类型	体积(mL)	流速(mL/min)	干燥时间(Sec)
Initialization	N	0	Buffer1	2.0	3	0
Condition	N	0	丙酮正己烷1:9	10	3	30
Condition	N	0	正己烷	10	3	30
Sample Loading	Y	1	Sample	2	1	60
Wash Sample Bottle	Y	1	正己烷	2	6	60
Rinsing	Y	1	丙酮正己烷1:9	6	2	30
Rinsing	Y	1	丙酮正己烷1:9	6	2	60

图 1.弗罗里硅土柱净化方法

1.4 样品加标回收率实验

按 1.3.1 方法装填样品，进行加标实验，加标浓度为 20 μ g/kg，然后按照 1.3.1~1.3.3 方法进行实验，共进行三组 6 个平行样品，最后用正己烷定容至 1mL，用来测定加标回收率。

1.5 GC/MS 检测条件

色谱柱：HP-5MS，30m*0.25mm*0.25 μ m；进样口温度：280 $^{\circ}$ C；不分流进样；载气流速：1.0mL/min；恒流模式；进样量：1.0 μ L；柱温：50 $^{\circ}$ C 保持 3min，以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C，保持 12min。

离子源：电子轰击源，70eV；四极杆温度：180 $^{\circ}$ C；离子源温度：280 $^{\circ}$ C；辅助加热温度：290 $^{\circ}$ C；溶剂延迟时间：3.0min；扫描模式：SIM+Scan（化合物保留时间，定量和定性离子见下表）

表 1 有机氯定量和定性选择离子

序号	化合物中文名称	扫描	RT	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
1	a-六六六	SIM	9.5	219	181	183	217
2	六氯苯	SIM	9.6	284	286	282	288
3	β -六六六	SIM	10.0	181	183	219	109
4	林丹	SIM	10.2	181	182.9	219	217
5	菲-d10 (IS)	SIM	10.6	188	189	184	94

6	百菌清	SIM	10.6	266	264	268	187
7	δ-六六六	SIM	10.8	181	219	183	217
8	七氯	SIM	12.0	272	274	100	270
9	敌草索	SIM	13.0	301	299	303	332
10	艾氏剂	SIM	13.0	263	265	261	66
11	环氧七氯-B	SIM	14.1	353	354.8	350.8	81
12	环氧七氯-A	SIM	14.2	353	354.8	350.8	81
13	反式-氯丹	SIM	14.8	373	375	377	371
14	o,p'-DDE	SIM	14.9	246	248	317.9	315.9
15	顺式-氯丹	SIM	15.2	373	375	377	371
16	β-硫丹	SIM	15.2	241	195	239	243
17	p,p'-DDE	SIM	15.9	246	318	248	316
18	对三联苯-D14(SS)	SIM	16.1	244	245	122	240
19	狄氏剂	SIM	16.1	79	264	263	277
20	o,p'-DDD	SIM	16.1	235	237	165	236
21	异狄氏剂	SIM	16.7	317	263	281	67
22	α-硫丹	SIM	17.1	195	241	237	207
23	p,p'-DDD	SIM	17.3	235	237	165	236
24	o,p'-DDT	SIM	17.4	235	237	165	236
25	p,p'-DDT	SIM	18.5	235	237	165	236
26	屈-D12(IS)	SIM	20.2	240	236	241	120
27	甲氧滴滴涕	SIM	20.4	227	228	113	212
28	灭蚁灵	SIM	22.1	272	274	270	237

2、实验结果

2.1 26种有机氯农药色谱图分离情况（含内标和替代）

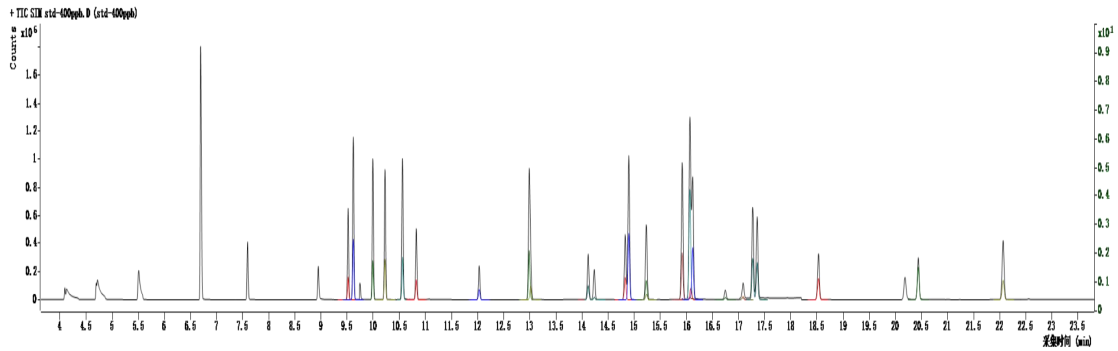


图2 有机氯标准液总离子流谱图

2.2 6个平行加标离子流重叠图

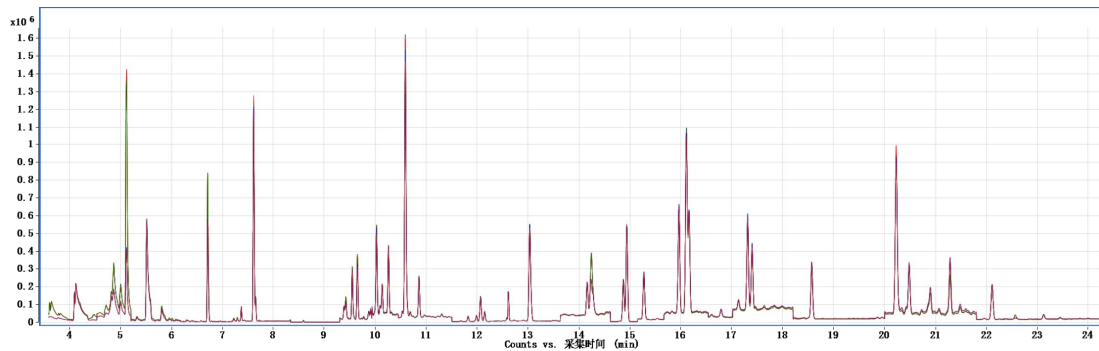


图3 6个平行加标离子流重叠图

2.3 加标样品的回收率

表2 弗罗里硅土柱净化加标样品回收率

名称	回收率 1, %						平均 值, %	RSD, %
	1	2	3	4	5	6		
a-六六六	85.2	82.1	86.3	81.7	85.7	83.2	84.03	2.33
六氯苯	72.2	75.1	73.6	70.9	74.3	72.8	73.15	2.07
β-六六六	102.8	109.1	110.4	108.4	100.6	107.9	106.53	3.66
林丹	80.3	85.7	85.9	80.8	83.5	85.5	83.62	3.03
百菌清	84.2	80.6	85.8	84.7	85.3	82.2	83.80	2.39
δ-六六六	93.5	90.6	91.1	84.1	85.9	94.1	89.88	4.51
七氯	91.6	90.6	92.7	85.3	88.7	82.6	88.58	4.42

敌草索	92.3	90.5	85.9	88.1	94.4	84.3	89.25	4.32
艾氏剂	85.4	80.7	81.6	86.6	87.9	83.4	84.27	3.38
环氧七氯-B	92.2	90.1	87.2	88.9	85.6	87.4	88.57	2.66
环氧七氯-A	93.9	92.3	88.7	85.1	90.6	87.9	89.75	3.54
反式-氯丹	92.5	90.3	85.5	86.9	91.4	88.4	89.17	3.03
o,p'-DDE	102	97.7	103.3	93.3	102.7	101.2	100.03	3.84
顺式-氯丹	95.1	90.3	86.3	96.3	85.7	90.2	90.65	4.82
β-硫丹	90.8	87.8	84.5	94.5	93.3	92.6	90.58	4.18
p,p'-DDE	103.2	98.2	94.5	103.5	101.7	102.3	100.57	3.51
对三联苯 -D14(SS)	98.2	97.8	96.4	99.2	97.4	97.1	97.68	0.99
狄氏剂	103.4	102.2	94.8	104.8	100	95.7	100.15	4.11
o,p'-DDD	105.2	101.2	96.5	106.5	101.8	103.5	102.45	3.45
异狄氏剂	85	82.1	91.5	87.2	80.9	87.8	85.75	4.57
α-硫丹	102.4	100.4	96	104.8	101.2	98.8	100.60	3.00
p,p'-DDD	104.3	103.2	96.7	106.7	106.1	101.6	103.10	3.54
o,p'-DDT	107.9	102.8	99	109	105.3	101	104.17	3.77
p,p'-DDT	110.6	100.6	96.8	106.8	103.3	101.1	103.20	4.74
甲氧滴滴涕	105	112.1	107.9	111.4	116.2	106.2	109.80	3.83
灭蚊灵	91.8	90.2	93.2	83.2	88.5	85.2	88.68	4.36

3、结论

由表 2 可知，加压流体萃取-固相萃取-气质法测定土壤中的 26 种有机氯，加标回收率为 70.9%~116%，替代物标品回收率为 96.4%~99.2%。RSD 在 4.82% 以下。本方法测定的样品加标浓度为 20μg/kg。

60mL 收集管同时适用于这三种仪器，实验过程中不需要进行液体的转移，能够有效的减少转移过程中造成的损失。

综上所述，加压流体萃取-固相萃取-气质法测定土壤中的有机氯这一实验中，莱伯泰科 HPSE 高效压力溶剂萃取系统、Sepline-S2 全自动固相萃取系统和 MV5 多通道平行浓缩系统能够高效、稳定地达到实验的要求，可以提供领域范围内的良好应用。

参考标准：

- 1、《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》报批稿
- 2、HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

撰稿人：王熙
(ZL,ZN,LGY)