

Thermo
SCIENTIFIC

赛默飞世尔科技
环境检测专题

气相色谱质谱法测定土壤中的阿特拉津

李丽君* 马健生 王 娜 郝原芳 王海娇 岳明新

(中国地质调查局沈阳地质调查中心, 沈阳, 110032)

摘 要 建立了索氏提取、弗洛里硅土固相柱净化, 质谱法测定土壤中的阿特拉津, 考察了进样口分流模式、柱升温程序、索氏提取时间对测定的影响, 确定了最佳测定条件: 无分流进样; 流速: $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱升温程序: $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min), $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 到 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 min); 离子源温度: $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 索氏提取: 4 h. 方法的线性范围良好, 相关系数为 0.9997, 线性范围: $5.0\text{--}100.0 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 方法检出限 ($S/N=3$) 为 $0.38 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相对标准偏差 1.1%, 平均回收率 100.1%.

关键词 索氏提取, 阿特拉津, 固相柱, 土壤, 气相色谱质谱法.

阿特拉津是一种成本低、除草效果好且广泛使用的三嗪类除草剂, 主要是通过植物根部吸收进入植物体内, 再经过木质部传导至地上部而发挥活性. 由于长期大范围使用, 近年来在部分河流、甚至降水中均发现阿特拉津残留, 且有研究表明阿特拉津残留能直接或间接影响水生生物及其群落结构, 可能导致乳腺癌.

众多用于分析阿特拉津方法多采用气相色谱、液相色谱法、液相色谱-质谱方法, 本研究采用气相色谱-质谱联用方法, 前处理所需仪器简单、成本较低、抗干扰能力强、定性定量分析准确度高, 精密度好, 可用于土壤中阿特拉津的痕量分析. 索氏提取方法虽然流程较长, 但是作为最为经典的有机分析提取技术有着广泛的应用, 同时结合待测组分的性质, 采用固相萃取柱净化, 快速测定土壤中的阿特拉津, 大大提高了方法的灵敏度、回收率和精密度.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

气相色谱质谱仪 (DSQ II, GC-Ultra), 色谱柱: DB-5MS ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$), 索氏提取仪, 恒温水浴, 氮吹仪. 微型漩涡混合仪, Florisil 固相萃取柱 (5 g, 迪马公司), 固相萃取仪, 旋转蒸发仪.

阿特拉津标准溶液: $100 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 正己烷: 农残级; 丙酮: 色谱级; 无水硫酸钠: 分析纯, $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧 3 h, 放置干燥器中冷却备用; 石英砂 (100 目): $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h, 干燥器中冷却备用.

1.2 分析方法

1.2.1 色谱条件

$100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min), $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 到 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 min); 载气: 高纯 He, 流速: $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样方式: 1 min 内无分流, 1 min 后分流比 10:1; 进样口温度: $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样量: $1 \text{ }\mu\text{L}$.

1.2.2 质谱条件

EI 源, 电子能量: 70 eV , 离子源温度: $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 接口温度 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 扫描方式: SIM, 定量离子: 173, 定性离子: 200、215; 3 min 溶剂延迟.

1.3 土壤样品制备

将采集的土壤样品室温阴干后, 过 80 目筛. 准确称取 10 g 土壤样品 (精确至 0.001 g), 并加入 2 g 无水硫酸钠, 混匀后放入叠好的滤纸筒中 (滤纸筒预先用 1:1 的正己烷/丙酮的混合溶液浸泡过夜后, 索氏抽提 10 h, 去除有机物), 将此滤纸筒放入索氏提取器中, 用 160 mL 的正己烷/丙酮的混合液 (体积比 1:1) 在 $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中抽提 4 h, 提取结束后, 将提取液转移至 250 mL 梨形瓶中, 旋转蒸发仪浓缩至约 3 mL, 转移至 10 mL 离心管中, 氮吹浓缩至 1 mL, 待净化.

用 10 mL 正己烷分 2 次淋洗弗洛里硅土固相柱, 待顶层即将接触空气时加入浓缩液 (2:1), 待柱顶层即将接触空气时用 10 mL 正己烷与丙酮的混合液 (9:1) 淋洗, 速度为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 淋洗液接至 10 mL 离心管中, 氮吹浓缩至约 0.5 mL, 用正己烷定容至 1 mL, 漩涡混匀, 进样 $1 \text{ }\mu\text{L}$ 上机分析.

* 通讯联系人, E-mail: llj717297@126.com

2 结果与讨论

2.1 进样口分流模式和质谱扫描方式的选择

实验中使用的是毛细管色谱柱,液膜厚度为 0.25 μm ,柱容量小,进样量不能大,否则将导致色谱柱过载,柱效率下降,从而导致色谱峰扩展、拖尾. 由于土壤样品中有机氯和多氯联苯含量较低,实验中为了提高灵敏度,进样口采用 1 min 内无分流进样模式.

实验比较了全扫描和 SIM 两种扫描方式下阿特拉津的总离子流图. 通过对比,当选择 SIM 模式时,阿特拉津的灵敏度高,干扰少,故选择 SIM 方式为质谱扫描方式.

2.2 索氏提取时间的选择

索氏提取法作为经典的萃取方法,在有机农药残留分析中具有广泛的应用. 其提取的效率主要取决于提取的有机溶剂和提取时间. 实验为了节省时间,首先用提取溶剂将样品浸泡过夜,进一步考察了样品提取时间分别为 4、6、8 h 时对回收率的影响. 结果表明,当提取时间为 4 h 时阿特拉津的回收率均在 85% 以上,时间增加时组分的回收率无明显变化,为了节省时间,实验选择提取时间为 4 h.

2.3 标准曲线和方法检出限

在最佳条件下,进行了标准曲线的测定,阿特拉津相关系数 $r = 0.9997$, 线性范围 $5.0\text{--}100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 方法检出限 $0.38\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 标准溶液的总离子流图见图 1.

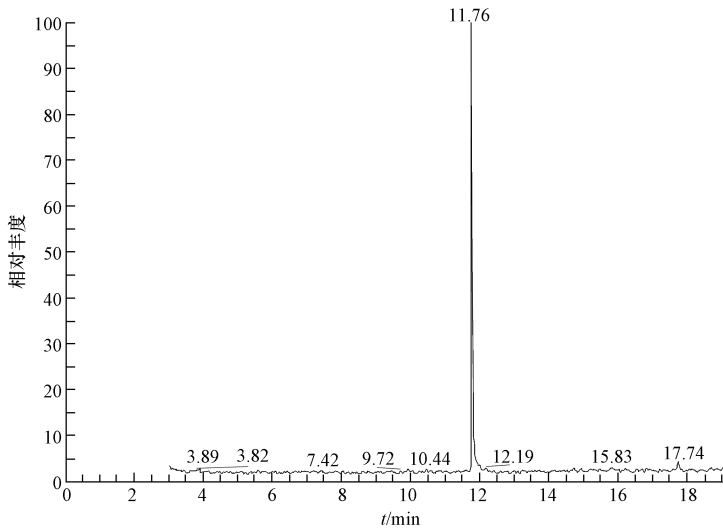


图 1 50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的阿特拉津标准溶液的总离子流图

2.4 方法的回收率和精密度

向空白石英砂中添加 50 ng 的阿特拉津标准溶液,按照上述最佳条件进行加标实验,计算回收率和精密度,阿特拉津加入量 100.0 ng, 平均值 100.10 ng, 平均回收率 100.1%, RSD 1.1% ($n = 7$)

2.5 土壤样品的测定

处理后的土壤样品在最佳条件下进行分析. 实验室空白加标 50 ng,加标样品中组分的回收率 107.8%,符合质控要求 65%—130%.

3 结论

本方法采用索氏提取、弗洛里硅土固相柱净化,采用气相色谱质谱法测定土壤中的阿特拉津. 方法灵敏度高,精密度和准确度好,方法检出限低,操作流程快速,适合于常规实验室土壤中阿特拉津的批量分析检测.