

微波萃取-GC/MS 法测定电子电气产品中的灭蚁灵

李 丹, 周明辉, 刘莹峰, 郑建国, 翟翠萍

(广东出入境检验检疫局, 广东 广州 510623)

Determination of Mirex in Electrical and Electronic Products by Microwave Extraction and GC/MS

LI Dan, ZHOU Ming-hui, LIU Ying-feng, ZHENG Jian-guo, ZHAI Cui-ping

(Guangdong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

Abstract: A method for the determination of mirex in electrical and electronic products was established by microwave extraction technique and GC/MS. The sample was extracted by microwave with mixed extractant composed of $V(n\text{-hexane}):V(\text{isopropanol})=1:1$. The extract was purified with silica gel SPE cartridge, and then concentrated. Under the optimum separation and detection condition, mirex was quantified by GC/MS using inner standard method. The recoveries ranged from 82.6% to 106%, with the RSD ranged from 1.6% to 4.3%, and the lower limit of determination could get to the level of $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. This method is sensitive, accurate and simple to operate.

Key words: electrical and electronic products; mirex; microwave extraction; GC/MS

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0230-03

灭蚁灵 (Mirex, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, CAS: 2385-85-5) 是一种有机氯杀虫剂, 对白蚁、蟑螂等具有良好的杀灭效果, 常用做地下电缆的防蚁蛀剂, 又因其分子中含有较多的氯原子, 在电子电气产品中也被常用做聚合物材料的阻燃剂。但由于灭蚁灵是一种可能的致癌物质, 而且在环境中难以降解, 已被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》列为需要削减和淘汰的物质。2009 年 4 月 16 日, 环保部、国家发改委、质检总局等 10 部门联合发出关于禁止生产、流通、使用和进出口灭蚁灵等有机氯农药的第 23 号公告, 要求自 2009 年 5 月 17 日起, 全面禁止在我国境内生产、流通、使用和进出口灭蚁灵。

目前, 国际上对灭蚁灵的研究多集中于杀虫效果、生物毒理、环境迁移等方面, 采用微波萃取-GC/MS 法对电子电气产品中灭蚁灵含量的测定方法还未见公开报道。

本实验选用 $V(\text{正己烷}):V(\text{异丙醇})=1:1$ 的混合溶剂作为提取溶剂, 用微波萃取法对聚合物材料中的灭蚁灵进行提取, 用气相色谱-质谱 (GC/MS) 法进行检测, 内标法定量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪: 美国 Agilent 公司产品; Ethos 1 微波萃取仪: Milestone 公司产品; TurboVap II 平行蒸发定量浓缩仪 (带定量浓缩瓶): Caliper LifeSciences 公司产品。

正己烷, 异丙醇 (色谱纯): Tedia 公司提供, 以体积比 1:1 配制成混合溶剂使用; 灭蚁灵标准

品(纯度 99.3%): ChemService 公司提供; 八氯萘标准品(内标物, 纯度 99.90%): Supelco 公司提供。C₁₈小柱(3 mL/500 mg): Bestown 公司提供。

1.2 实验条件

1.2.1 样品处理 将样品冷冻破碎至最大粒径小于 1 mm, 混合均匀。称取 0.2~0.5 g(精确至 0.2 mg) 试样于微波萃取罐内, 加入 100 μL 八氯萘标准贮备液, 并移入 10 mL 混合溶剂, 密闭后放入微波萃取仪内。升温程序为 15 min 内升温至 90 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 2 h。冷却后, 用 5 mL 混合溶剂淋洗小柱, 弃去淋洗液。上样, 并用 30 mL 混合溶剂分多次冲洗微波萃取罐和小柱, 将洗脱液合并收集至定量浓缩瓶内, 上平行蒸发仪浓缩至 1 mL, 进行 GC/MS 检测。

1.2.2 标准工作溶液 将灭蚊灵和八氯萘用混合溶剂溶解, 并逐级稀释, 配制成浓度分别为 1、2、5、10、20、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的灭蚊灵标准工作溶液(各溶液内均含 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 八氯萘)。

1.2.3 色谱条件 DB-5ms 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 m); 升温程序: 初始温度 160 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min; 进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 不分流进样, 进样 1 μL ; 载气(氦气)流量 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 恒流模式; 色谱-质谱接口温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.4 质谱条件 EI 电离源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟时间 5 min; 质量扫描方式: 选择离子监测(SIM 模式); 监测离子: m/z 166, 237, 272, 274, 332, 402, 404; 定量离子: 灭蚊灵 m/z 272, 八氯萘 m/z 404。

2 结果与讨论

2.1 检测条件的优化

2.1.1 提取方式的选择 对含有灭蚊灵的阳性样品分别用微波萃取和索氏提取法进行检测, 结果显示, 索氏提取 6 h 与微波萃取 2 h 的检测结果基本一致。由于微波法具有耗时少、废气污染少、节水、可同时进行多个样品的萃取等优点, 因此选择微波萃取作为样品前处理方法。

2.1.2 萃取溶剂对检测结果的影响 分别以正己烷、甲苯、甲醇、二氯甲烷以及混合溶剂分别对同一样品进行微波萃取, 以混合溶剂提取测得值最高; 二氯甲烷提取测定值居其次, 但在全扫描模式下, 被检测出的杂质峰多; 甲醇提取测得值最低, 因此选择混合溶剂作为提取溶剂。

2.1.3 萃取时间的选择 对同一样品在微波萃取温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 下分别保持 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4 h。结果发现, 刚开始时, 随着萃取时间增加测定值也随之增高; 但 2 h 后, 测定值基本不再增加, 测定值与萃取时间的关系示于图 1。因此选择萃取时间为 2 h。

2.1.4 不同净化小柱对检测结果的影响 分别以 C₁₈、硅胶、中性氧化铝等 3 种小柱分别对同一样品的混合溶剂提取液进行净化, 以 C₁₈ 柱作为净化柱的测定值最高, 以中性氧化铝作为净化柱的测定值最低。因此选择 C₁₈ 柱作为净化柱。

2.1.5 内标物的选择 分别考察八氟萘、八氯萘、十溴联苯 3 种物质, 结果表明, 八氟萘出峰时间太早; 十溴联苯在此色谱条件下不出峰; 八氯萘与目标物的保留时间较为接近, 又能达到完全的基线分离, 且响应因子也较为接近。因此选择八氯萘作为内标。标准溶液的总离子流图示于图 2。

2.2 线性关系与测定下限

按照优化的色谱-质谱条件, 分别取不同浓度的标准工作溶液进行分析, 每个样品重复进样 6 次。以灭蚊灵与八氯萘的响应值比为纵坐标, 以灭蚊灵与八氯萘的浓度比为横坐标, 绘制标准曲线。在 1~50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 得到灭蚊灵的回归方程为 $Y=2.863X-0.005197$, 相关系数为 0.999 8, 测定下限为 0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (S/N=10)。

2.3 精密度与回收率

对 2 种不同的电子电气产品, 按优化后的方法平行测定 8 次, 测得其标准偏差为 2.7%~4.4%, 并分别进行不同水平的加标回收实验, 测得其回收率为 82.6%~106%, 结果列于表 1。

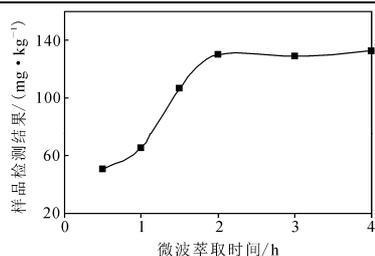
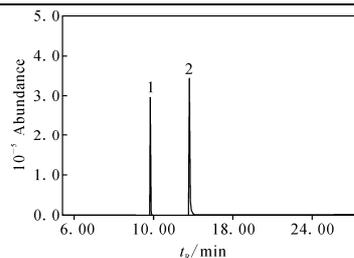


图1 微波萃取时间对同一样品检测结果的影响

Fig.1 Influence of extraction time on determination



注: 1.灭蚁灵 (mirex); 2. 八氯萘 (octachloronaphthalene)

图2 标准溶液的GC/MS总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of standard mixture solution

表1 对2种样品的加标回收与精密度实验

Table 1 Results of recovery and RSD test on two kinds of sample

样品	底物浓度/(mg·L ⁻¹)	添加量/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
埋地电线	41.4	5	82.6	4.4
		20	90.3	2.7
		40	93.5	3.2
电源插座	33.0	5	84.8	4.3
		20	106	3.5
		40	97.1	2.9

3 小结

本文建立了微波萃取-GC/MS法检测电子电气产品中的灭蚁灵。该方法操作简便、分析迅速、线性范围广、重现性好、结果准确,能够满足检测工作的要求。

参考文献:

- [1] 广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心玩具实验室, 深圳市计量质量检测研究院, 北京中轻联认证中心. GB/T 22048—2008 玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [2] 中华人民共和国深圳出入境检验检疫局. SN/T 2005.2—2005 电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚的测定 第2部分: 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 林润国. 灭蚁灵的气相色谱分析[J]. 农药, 1988, 27(4): 25-26.
- [4] 王琪, 赵娜娜, 黄启飞, 等. 氯丹和灭蚁灵在污染场地中的空间分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1 630-1 634.

(上接第227页)

参考文献:

- [1] BALASUBRAMANIAN D, JANAKIRAMAN K P. Banned sensitizing disperse dyes[J]. Asian Textile Journal, 2004, 13(3): 51-57.
- [2] 王建平, 洪晨跃. 纺织品上致敏性分散染料检测方法研究[J]. 纺织标准与质量, 2006, 4: 26-33.
- [3] 张竹霞, 高昆玉. 高效液相色谱多波长检测分析分散染料[J]. 染料工业, 1996, 33(5): 34-37.