

• 监测技术 •

固相萃取 - GC/MS 法测定水中 16 种有机氯农药

许秀艳, 张颖, 程麟钧, 许人骥, 陈烨, 滕恩江
(中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 采用 HLB 固相萃取柱富集水样, 乙酸乙酯溶剂洗脱, 加入氘代菲作为内标, 利用气相色谱-质谱联用法选择离子模式测定水中 16 种有机氯农药, 优化了固相萃取条件。16 种有机氯农药在 5.00 $\mu\text{g/L}$ ~ 250 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 按 1 L 水样计算, 方法最低检出限为 1.4 ng/L ~ 19.4 ng/L , 相对标准偏差为 3.5% ~ 20.0%, 平均加标回收率为 44.7% ~ 119%。

关键词: 有机氯农药; 固相萃取; 气相色谱-质谱联用法; 水质

中图分类号: O657.71 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)06-0051-04

Determination of 16 Kinds of Organochlorine Pesticides in Water by GC/MS with Solid-phase Extraction

XU Xi-yan, ZHANG Ying, CHENG Lin-jun, XU Ren-ji, CHEN Ye, TENG En-jiang
(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

Abstract A new method was established for determination of 16 kinds of organochlorine pesticides in water by gas chromatography and mass spectrometry with solid-phase extraction. The organochlorine pesticides were extracted from water with HLB SPE cartridge, eluted with ethyl acetate, detected by selected ion monitoring mode and phenanthrene- d_{10} as internal standard. By optimizing condition of solid-phase extraction, the results showed good linearity for 16 kinds of organochlorine pesticides ranging from 5.00 $\mu\text{g/L}$ to 250 $\mu\text{g/L}$; method detection limits between 1.4 ng/L and 19.4 ng/L (1 L sample); RSD between 3.5% and 20.0%; and average spiked recoveries between 44.7% and 119%.

Key words Organochlorine pesticides; Solid-phase extraction; GC/MS; Water quality

有机氯农药是人工合成杀虫剂, 在环境中残留时间较长, 较难降解^[1]。当今全球水资源日趋紧张, 而农药产生的污染经由多种途径进入水体, 通过生物链最终影响人类。因此, 对环境水体中的农药进行及时、准确的检测尤为重要。目前, 我国环境监测部门对水体中有机氯农药的测定普遍采用气相色谱法^[2], 配置电子捕获检测器 (ECD), 该方法较为简便, 仪器普及率高, 但 ECD 检测器易受污染, 影响定性确认, 且定量范围较窄。在多种农药残留分析中, 质谱 (MS) 检测器被广泛使用, 通过选择离子模式 (SM) 对化合物定量分析, 可提高分离度和定量准确度^[3-4]。

环境水体中的农药残留极低, 一般在 ng/L ~ mg/L 水平, 而且样品成分复杂, 可能同时存在同系物、异构体、降解产物、代谢产物等, 干扰因素较多。

因此, 样品前处理过程是误差的主要来源之一, 直接影响分析结果的准确性。目前, 我国环境监测系统多采用液-液萃取法, 操作简单, 无需特殊的仪器设备, 分离效果较好, 适用范围广, 但选择性差, 溶剂用量大, 提取时间长, 易造成二次污染。固相萃取 (SPE) 是一种同时对样品中的有机化合物进行萃取、浓缩及纯化的前处理技术, 具有有机溶剂用量少、对环境污染小、自动化程度高、节省人工、萃取效率高等优点, 在环境分析中得到了广泛应用^[5-6]。今采用固相萃取-气相色谱-质谱联用法 (GC/MS) 测定水中 16 种有机氯农药, 获得了满意结果。

收稿日期: 2010-07-19; 修订日期: 2010-08-10

作者简介: 许秀艳 (1977-), 女, 山东乳山人, 理学博士, 主要从事环境监测技术与分析方法研究。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

QP 2010 型气相色谱 质谱仪, 日本岛津公司; Autotrace workstation 固相萃取仪, 开立普科技公司; Oasis HLB 固相萃取柱 (6 mL, 500 mg), 沃特世科技有限公司。

10 0 mg/L 16 种有机氯农药混标 (AE - 00051, 溶剂为环己烷), 4 000 mg/L 内标氘代菲 (Z - 014J- 6 溶剂为二氯甲烷), 百灵威公司; 乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇, 农残级。

1.2 固相萃取条件

(1) 固相萃取小柱的活化: 分别用 10 mL 乙酸乙酯、10 mL 甲醇和 5 mL 纯水活化小柱。

(2) 样品的萃取富集: 将 1 L 水样以 5 mL/min 的流量连续通过活化过的小柱, 当所有水样都经萃取柱吸附后, 通入高纯氮气 60 min, 以除去小柱中的水分。

(3) 样品的洗脱: 先用 5 mL 乙酸乙酯浸泡并缓慢流过萃取富集水样后的小柱, 然后用 7 mL 乙酸乙酯以 1 mL/min 的流量洗脱萃取柱, 合并流出液, 用高纯氮气浓缩至 1 mL, 加入 2 μ L 内标氘代菲 (100 mg/L), 定容后 GC/MS 测定。

1.3 仪器分析条件

色谱条件: DB - 5MS 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 载气为高纯氮气; 载气柱流量 1.2 mL/min; 线速度 40 cm/s; 进样口温度 250 $^{\circ}$ C; 进样方式为无分流进样; 进样体积 2 μ L; 程序升温条件为 70 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 210 $^{\circ}$ C, 再以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C, 保持 2 min。

质谱参数: 全扫描范围 (m/z) 50~450; 扫描间隔 0.5 s; 电离方式 EI; 接口温度 280 $^{\circ}$ C; 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 扫描方式 SM; 采样速率 0.2 s。16 种有机氯农药的定量离子与保留时间见表 1。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取条件优化

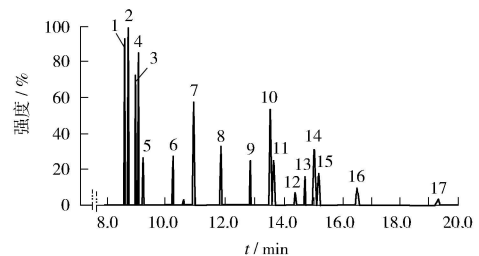
目前, 固相萃取水中的有机氯农药普遍采用 C_{18} 小柱, 其基质为不规则硅胶颗粒, 可用作极性和非极性分析物的通用固定相。该方法参考文献 [7], 使用 HLB 固相萃取柱。该萃取柱由两种单体——亲水性的 N -乙烯吡咯烷酮和亲脂性的二乙烯基苯按特定比例聚合构成, 耐受极端 pH 值条件和不同溶剂, 对极性化合物具有优异的保留能

力, 相对保留容量较传统硅胶基质的 C_{18} 柱高 3 倍。HLB 柱操作简便, 即使固相小柱干涸也不会影响回收率, 且因其聚合物基质, 无硅醇基影响, 适合性质各异的各种物质的提取。

固相萃取柱在使用前必须用适当的溶剂预处理, 其目的是除去填料中可能存在的杂质, 使填料充分溶剂化, 提高回收率和重现性。该试验先用乙酸乙酯消除 HLB 柱上的杂质及其对分析物的干扰, 再用甲醇湿润吸附剂表面和渗透键合烷基相, 以允许水更有效地湿润硅胶表面, 最后用纯水处理后上样, 经试验表明效果良好。

2.2 分离效果

采用 SM 扫描方式, 16 种有机氯农药分离效果较好 (见图 1), 各色谱峰均达到基线分离, 且峰形尖锐、对称, 说明该色谱条件对 16 种组分有较好的柱效和分辨率, 能够有效定性、定量。



1—甲体六六六; 2—六氯苯; 3—乙体六六六; 4—林丹;
5—内标氘代菲; 6—七氯; 7—艾氏剂; 8—环氧七氯;
9—硫丹 I; 10— P,P' -DDE; 11—狄氏剂; 12—异狄氏剂;
13—硫丹 II; 14— P,P' -DDD; 15— O,P' -DDT; 16— P,P' -DDT;
17—甲氧滴滴涕。

图 1 16 种有机氯农药 (50.0 μ g/L) 的标准色谱峰

Fig 1 Chromatogram of 16 kinds of organochlorine pesticides (50.0 μ g/L)

2.3 标准曲线

采用乙酸乙酯为溶剂, 配制 5.00 μ g/L, 25.0 μ g/L, 50.0 μ g/L, 125 μ g/L, 250 μ g/L 16 种有机氯农药混合标准溶液系列, 内标氘代菲质量浓度为 200 μ g/L。在设定的分析条件下测定, 得到 5 个不同质量浓度化合物的数据文件, 利用 QP - 2010 软件的校准功能建立相应的内标标准曲线, 各组分的回归方程与相关系数见表 1。

2.4 方法检出限

美国 EPA SW - 846 方法对检出限的描述为: 能够被检出并在被分析物浓度大于零时能以 99% 置信度报告的最低浓度^[8], 计算公式为: $MDL = t \times$

表 1 16 种有机氯农药的定量离子、保留时间、回归方程与相关系数

Table 1 Quantification ions, retention time, regression equations and coefficients for 16 kinds of organochlorine pesticides

化合物	定量离子	保留时间 t_{R}/min	回归方程	相关系数 r
甲体六六六	181, 183, 219	8.625	$y = 0.12x + 4.41 \times 10^{-4}$	0.998
六氯苯	284, 286, 282	8.733	$y = 0.24x + 4.57 \times 10^{-3}$	0.999
乙体六六六	109, 111, 181	8.975	$y = 9.52 \times 10^{-2}x - 8.66 \times 10^{-4}$	0.997
林丹	181, 183, 219	9.075	$y = 0.10x - 1.45 \times 10^{-3}$	0.997
内标氘代菲	188, 187, 80	9.208		
七氯	100, 272, 65	10.267	$y = 7.46 \times 10^{-2}x - 1.54 \times 10^{-3}$	0.997
艾氏剂	66, 91, 263	10.967	$y = 0.18x - 5.68 \times 10^{-4}$	0.998
环氧七氯	81, 353, 355	11.875	$y = 7.29 \times 10^{-2}x - 8.62 \times 10^{-4}$	0.996
硫丹 I	241, 207, 195	12.853	$y = 2.22 \times 10^{-2}x - 4.71 \times 10^{-4}$	0.998
P, P' -DDE	246, 248, 318	13.550	$y = 0.24x - 2.49 \times 10^{-3}$	0.998
狄氏剂	79, 81, 82	13.642	$y = 0.16x - 2.80 \times 10^{-3}$	0.997
异狄氏剂	67, 81, 263	14.367	$y = 3.01 \times 10^{-2}x - 6.73 \times 10^{-4}$	0.996
硫丹 II	195, 207, 159	14.692	$y = 2.14 \times 10^{-2}x - 1.18 \times 10^{-4}$	0.997
P, P' -DDD	235, 237, 165	15.000	$y = 0.23x - 9.81 \times 10^{-3}$	0.994
O, P' -DDT	235, 237, 165	15.142	$y = 0.13x - 6.64 \times 10^{-3}$	0.994
P, P' -DDT	235, 237, 165	16.508	$y = 9.19 \times 10^{-2}x - 4.75 \times 10^{-3}$	0.992
甲氧滴滴涕	227, 228, 274	19.292	$y = 8.28 \times 10^{-2}x - 3.81 \times 10^{-3}$	0.993

SD。式中,当重复测定 7 次、置信水平为 99% 时, t 值为 3.143, SD 为重复测定 7 次的标准偏差。在 1 L 空白水中添加 5 ng 16 种有机氯农药标准,按样品处理方法平行分析 7 份,根据 $MDL = 3.143 \times SD$ 计算各组分的检出限,结果见表 2。该方法对各组分的检出限为 1.4 ng/L ~ 19.4 ng/L,《水和废水监测分析方法(第四版)》(增补版)中毛细柱气

相色谱法(GC-ECD)对各组分的检出限为 5 ng/L ~ 50 ng/L,由此可见,采用 SM 模式对有机氯农药定量分析,灵敏度与 GC-ECD 方法相当。

2.5 精密度与加标回收试验

在 1 L 空白水中分别添加不同质量 16 种有机氯农药标准,按样品处理方法平行分析 5 份,考察各组分的精密度与回收率,结果见表 2。

表 2 16 种有机氯农药的方法检出限及精密度与加标回收试验结果

Table 2 Test results of detection limits of the method, precision and spiked recovery for 16 kinds of organochlorine pesticides

化合物	MDL ^①	MDL ^②	添加质量 25.0 ng		添加质量 125 ng		添加质量 250 ng	
	$\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%
甲体六六六	8.0	5	17.0	74.9(61.6~90.8)	6.2	106(101~110)	14.0	84.2(69.4~101)
六氯苯	19.4	5	10.0	99.8(91.5~106)	14.0	105(92.0~130)	15.0	73.2(61.8~89.4)
乙体六六六	3.4	20	13.0	119(109~135)	7.0	107(105~109)	16.0	105(88.0~131)
林丹	12.4	10	15.0	86.6(70.2~100)	5.7	114(108~120)	14.0	91.6(75.2~109)
七氯	5.2	5	11.0	113(106~127)	6.3	117(112~121)	15.0	83.9(64.2~99.0)
艾氏剂	5.3	5	18.0	97.9(80.5~128)	13.0	68.0(61.0~76.5)	20.0	50.6(37.9~64.4)
环氧七氯	3.5	50	14.0	90.2(80.5~112)	6.9	114(106~120)	16.0	91.0(73.5~113)
硫丹 I	4.2	10	8.3	76.2(71.0~86.7)	16.0	107(92.0~111)	12.0	98.5(80.7~107)
P, P' -DDE	4.2	15	14.0	84.5(66.4~93.8)	18.0	60.7(50.6~72.0)	20.0	44.7(36.2~57.1)
狄氏剂	1.4	10	6.4	99.5(90.8~108)	3.5	112(108~121)	15.0	87.1(69.9~105)
异狄氏剂	4.9	15	10.0	99.6(94.5~112)	6.4	110(100~117)	13.0	94.0(79.8~107)
硫丹 II	9.3	20	16.0	117(106~130)	5.2	117(107~130)	13.0	87.7(76.0~105)
P, P' -DDD	3.5	20	12.0	103(90.1~116)	18.0	88.8(75.4~102)	14.0	74.6(59.8~89.2)
O, P' -DDT	3.9	30	15.0	111(87.8~124)	20.0	71.1(54.7~87.9)	14.0	48.9(38.6~63.0)
P, P' -DDT	7.2	50	15.0	114(98.1~135)	20.0	73.8(54.4~95.0)	15.0	50.8(38.0~64.4)
甲氧滴滴涕	4.4		11.0	114(93.2~125)	17.0	108(88.2~127)	11.0	89.6(72.5~98.3)

① 该方法检出限; ② GC-ECD 方法检出限。

2.6 实际水样测定

应用该方法测定地表水样, 并做加标回收试验, 结果见表 3。

表 3 实际水样测定结果
Table 3 Water samples test results

化合物	样品 1		样品 2	
	测定值	回收率	测定值	回收率
	$\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	%	$\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	%
甲体六六六	—	59.5	—	53.7
六氯苯	—	65.5	—	76.0
乙体六六六	—	60.2	10.1	85.1
林丹	—	62.7	—	68.5
七氯	—	65.3	—	72.6
艾氏剂	—	66.4	—	50.5
环氧七氯	12.4	73.2	—	81.6
硫丹 I	—	101	—	88.6
<i>P, P'</i> -DDE	—	58.1	—	55.3
狄氏剂	—	68.5	—	90.5
异狄氏剂	—	59.8	—	101
硫丹 II	—	82.1	—	102
<i>P, P'</i> -DDD	—	112	—	85.3
<i>O, P'</i> -DDT	—	65.7	—	62.1
<i>P, P'</i> -DDT	—	73.9	—	73.7
甲氧滴滴涕	—	68.3	—	102

3 结语

采用 HLB 固相萃取柱富集水中 16 种有机氯

农药, 有机溶剂用量少, 样品前处理简单快速。利用气相色谱/质谱联用法选择离子模式定性、定量分析, 按 1 L 水样计, 方法最低检出限为 1.4 ng/L ~ 19.4 ng/L, 相对标准偏差为 3.5% ~ 20.0%, 平均加标回收率为 44.7% ~ 119%, 实际水样测定结果能满足水质有机氯农药的监测要求。

[参考文献]

- [1] 刘维屏. 农药环境化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 杨丽莉, 母应锋, 胡恩宇, 等. 固相萃取 - GC/MS 法测定水中有机氯农药 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(1): 25-28.
- [4] 张坚, 刘玲. 固相萃取 GC/MS 法测定水中 16 种农药的研究 [J]. 广东化工, 2008, 35(4): 94-96.
- [5] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [6] 江桂斌. 环境样品前处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] HLADIK M L, SMALLING K L, KUIVILA K M. A multi-residue method for the analysis of pesticide and pesticide degradates in water using HLB solid-phase extraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2008(80): 139-144.
- [8] GLASER JA, FOERST D L, MCKEE G D, et al. Trace analyses for wastewaters [J]. Environ. Sci. Technol., 1981(15): 1426-1429.

• 简讯 •

南京玄武湖水每周可更换一遍

2010 年 11 月 21 日, 南京启动了锁金村地区唐家山沟、紫金山沟“引水补源”工程, 敷设长 2 km, 直径 0.5 m 的管道, 从搬迁后的化纤公司水厂每天引来 30 万 t 长江水, 补充玄武湖。

此前, 锁金村地区已投资 2 亿元实现了雨污分流, 截住了玄武湖上游的污水源。唐家山沟、紫金山沟引水工程实施后, 加上现有上元门、大桥水厂的 28 万 t 补水量, 7 d 可将玄武湖置换一遍。

雨污分流到底作用有多大? 南京市环境综合指挥部负责人答复: 一是彻底截住污水, 集中处理。南京过去未能从小区开始雨污分流, 不下雨时污水尚能集中输送处理, 可一下雨时管道盛不下, 雨污混流进了河道, 河道这时成了排污通道, 而送到污水厂的污水浓度降低, 处理极不经济。二是充分利用自然降水补给河湖, 南京 7、8、9 三个月雨水丰沛, 河道保持景观水位无虞。为节约利用雨水, 拉长补给周期, 城建部门将在各个河湖闸口设置“翻板闸”, 像是一个按上了可活动的“滚水坝”, 降雨时完全打开排水, 雨停后又关上蓄水, 保持正常水位。

南京降水很少, 秋冬很长时间内要引水补源。目前, 南京正从两个方向往城里河湖调水: 一是上游的秦淮新河, 通过秦淮新河闸、武定门闸、南河闸等“六闸联动”, 分别通过外秦淮河向城东水系、内秦淮河、河西调水, 一是下游的幕燕滨江, 通过大桥、上元门、化纤水厂向玄武湖调水, 再经由玄武湖补充内秦淮、内外金川河。

摘自 www.jsh.gov.cn 2010-11-22