

· 监测技术 ·

## 固相萃取 - GC/MS 法测定水中有机氯农药

杨丽莉, 母应锋, 胡恩宇, 王丽媛

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

**摘 要:**建立了固相萃取 - 气相色谱 / 质谱联用测定水中痕量六六六、滴滴涕和环氧七氯的方法。采用  $C_{18}$  固相萃取柱富集水样, 二氯甲烷 / 丙酮混合溶剂洗脱, 加入菲 -  $d_{10}$  作为内标, 利用气相色谱 / 质谱联用仪选择离子监测模式检测, 内标法定量, 定性、定量准确, 线性响应良好, 干扰小, 按采样 1 L 计算, 方法检出限为 4.26 ng/L ~ 19.2 ng/L, RSD 在 0.4% ~ 6.3% 之间, 平均加标回收率在 77.7% ~ 118% 之间, 实际样品测定结果表明方法能满足环境水体中痕量有机氯农药的监测要求。

**关键词:**六六六; 滴滴涕; 环氧七氯; 固相萃取; 气相色谱 / 质谱联用法; 水质

**中图分类号:** O657.7<sup>+</sup>1      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1006-2009(2008)01-0025-04

### Determination of Organochlorine Pesticides in Water Sample by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Solid-Phase Extraction

YANG Li-li, MU Ying-feng, HU En-yu, WANG Li-yuan

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** A method was established for trace BHC, DDT and heptachlor epoxide in water sample by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase extraction. The organochlorine pesticides were extracted from water with octadecylsilica ( $C_{18}$ ) SPE cartridge, eluted with the mixture solvent of methylene chloride and acetone, detected by selected ion monitoring mode and phenanthrene- $d_{10}$  as internal standard. The quantity and quality method of internal standard were correct. The good linear responses were achieved and little inference. The detection limits were 4.26 ng/L ~ 19.2 ng/L when the sample volume was 1 L and average recoveries 77.7% ~ 118%, RSD 0.4% ~ 6.3%. The experiment results showed that the method is suitable for determination of trace organochlorine pesticides in environmental waters.

**Key words:** BHC; DDT; Heptachlor epoxide; Solid-phase extraction; Gas chromatography-mass spectrometry; Water quality

有机氯农药是人类有史以来首次发现的最强大的人工合成杀虫剂, 在世界农业生产中长期担当防治害虫的主角。研究表明, 有机氯杀虫剂虽然毒性较低, 但在环境中的残留期比较长, 较难降解, 大多数品种均已停止生产使用。有机氯农药的大量施用不仅对农作物造成直接污染, 而且会残留在土壤和水体中, 通过食物链富集, 进入人体而危害人类健康。我国对水中六六六、滴滴涕已有监测评价标准<sup>[1-3]</sup>, 但水环境中有机氯农药的监测方法与发达国家相比还有很大差距, 检测水体中六六六、滴滴涕的国家标准方法为 1987 年颁布<sup>[4]</sup>, 对水中环氧七氯的测定尚无国标方法。国标方法<sup>[4]</sup>均采用

液液萃取富集样品, 有机试剂用量大, 对环境和操作人员危害较大, 而且萃取液浓缩后用电子捕获检测器检测, 容易受复杂基体的干扰, 给痕量物质的定量带来误差。近年来固相萃取技术已较广泛地应用于有机物的富集浓缩<sup>[5]</sup>, 今参照相关文献<sup>[6-7]</sup>, 采用固相萃取 - 气相色谱 / 质谱联用法 (GC/MS) 测定水中六六六、滴滴涕和环氧七氯, 利用质量检测器选择离子监测 (SM) 模式, 有效排除了杂质干扰, 提高了检测灵敏度和准确度。

收稿日期: 2007-06-11; 修订日期: 2007-10-11

作者简介: 杨丽莉 (1968—), 女, 江苏沛县人, 高级工程师, 学士, 主要从事有机污染物的监测研究工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

6890 - 5973 型气相色谱 - 质谱联用仪, 美国安捷伦公司, EI 离子源; 固相萃取装置, 北京康林公司; Turbo Vap II 型氮气浓缩装置, Caliper 公司; C<sub>18</sub> 固相萃取柱 (500 mg), SUPELCO 公司; HP - 5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

100 mg/L - 六六六、 - 六六六、 - 六六六、 - 六六六、p, p - DDE, p, p - DDD, o, p - DDT, p, p - DDT 标准溶液, 介质为石油醚, 农业部标准样品研究所, 用时稀释成 10 mg/L 标准工作液, 于 4 °C 冰箱避光保存; 1 000 mg/L 外 - 环氧七氯、内 - 环氧七氯标准溶液, 介质为甲醇, 美国 Chem Service 公司; 内标菲 - d<sub>10</sub> (纯度为 99%), 美国 Chem Service 公司; 甲醇、丙酮、二氯甲烷, 色谱纯; 内标使用液: 精确称取适量内标标准品, 用甲醇配制成 20.0 mg/L 标准溶液。

1.2 色谱、质谱条件

进样口温度 270 °C; 柱温 80 °C (保持 1 min), 以 20 °C/min 升至 230 °C (保持 7 min); 传输线温度 280 °C; 四极杆温度 150 °C; 离子源 70 eV, 温度 230 °C; 载气为高纯氮, 柱内流量采用恒流控制为 1.0 mL/min; 进样方式为无分流进样, 0.8 min 后开启分流阀, 分流比 20:1; 溶剂延迟时间 6 min; 进样体积 1.0 μL。

1.3 SM 条件

为了提高灵敏度, 对有机氯农药的检测采用 SM 模式。每种化合物选择 1 个特征离子作为定量离子, 选择二三个离子作为辅助定性离子, 内标菲 - d<sub>10</sub> 选择 m/z = 188 为定量离子, 根据化合物出峰顺序选择合适的监测时间窗。目标化合物的选择监测离子和监测时间窗见表 1 和表 2, 在选定条件下各化合物的标准总离子流色谱峰见图 1。

1.4 样品处理

萃取柱活化: 依次用 6 mL 二氯甲烷/丙酮 (体积比为 4:1)、10 mL 甲醇、10 mL 纯水淋洗 C<sub>18</sub> 固相萃取小柱, 使其处于活化状态备用。

上样: 取水样 1 L ~ 2 L (如有悬浮物, 需先经滤纸过滤), 按 V(水样) : V(甲醇) = 100 : 1 加入甲醇混合均匀, 开启真空泵, 调节加样流量约为 10 mL/min, 使水样均匀连续地通过已活化的 C<sub>18</sub> 萃取小柱。加样结束后, 用 10 mL 纯水洗涤小柱, 抽真空 30 min 或通入高纯 N<sub>2</sub> 除去小柱中的水分。

表 1 六六六、滴滴涕和环氧七氯的选择监测离子

化合物	定量离子 m/z	辅助定性、定量离子 m/z
- 六六六	181	219, 109
- 六六六	181	219, 109
- 六六六	181	219, 109
- 六六六	181	219, 109
内 - 环氧七氯	183	253, 289, 353
外 - 环氧七氯	353	81
p, p - DDE	246	318
p, p - DDD	235	237, 165
o, p - DDT	235	237, 165
p, p - DDT	235	237, 165
菲 - d <sub>10</sub>	188	

表 2 不同时间窗内六六六、滴滴涕和环氧七氯的选择监测离子

化合物	时间窗 t/min	扫描监测离子 m/z
- 六六六、 - 六六六、 - 六六六、 - 六六六、菲 - d <sub>10</sub>	6.00 ~ 10.00	181, 109, 219, 188
外 - 环氧七氯、内 - 环氧七氯	10.00 ~ 11.50	81, 183, 253, 289, 353
p, p - DDE	11.50 ~ 12.80	246, 318
p, p - DDD, o, p - DDT, p, p - DDT	12.80 ~ 14.75	235, 165, 237

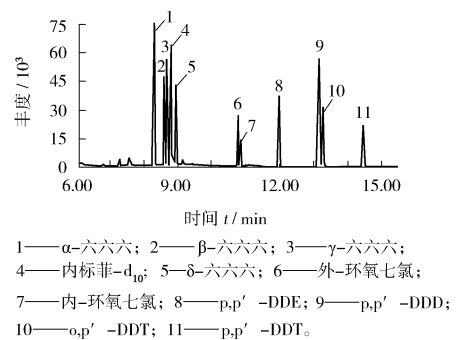


图 1 六六六、滴滴涕和环氧七氯的标准总离子流色谱峰

洗脱: 用 10 mL 二氯甲烷/丙酮 (体积比为 4:1) 淋洗洗脱目标化合物, 收集洗脱液, 经无水硫酸钠除水后, 在氮气浓缩仪上浓缩至 1.0 mL, 加入内标菲 - d<sub>10</sub> 10.0 μL 待测。

2 结果与讨论

2.1 SM 模式

国标方法<sup>[4]</sup>和《生活饮用水卫生标准》中对有机氯农药均用电子捕获检测器检测, 虽然灵敏度高, 但容易受到环境中其他化合物的干扰, 给定量分析带来误差。GC/MS 的全离子扫描 (SCAN) 模

式,由于扫描范围宽,频率低,背景值比较高,会影响目标化合物的灵敏度。采用 SM 模式,可以有针对性地选择目标化合物的特征离子监测,避免了非目标化合物的干扰,同时由于增加了扫描频率,可以大幅提高检测灵敏度。因此,对于较清洁样品,采用 SM 模式监测,可以省略样品净化步骤,而不影响目标化合物的色谱行为。该方法根据六六六、滴滴涕、环氧七氯和内标的质谱图,选择其特征离子作为监测离子,选取丰度较大、特征性强的离子作为定量离子,排除了背景干扰,试验表明线性响应和精密度良好,准确度和灵敏度高。通过总离子流图中目标化合物的保留时间、定量离子和辅助定性离子之间的比例对化合物定性,使得对目标化合物的判断更加准确、可靠。

2.2 固相萃取

目前对水中有机氯农药的国标测定方法均采用液液萃取富集样品,虽然操作简单,但有机试剂用量大。固相萃取技术具有试剂用量少、富集倍数高的优点,利用固相萃取设备,可以同时多个样品进行处理。该方法使用的 C<sub>18</sub> 固相萃取柱,固相填料是 C<sub>18</sub> 烷基键合在硅胶表面上,经过甲醇活化后, C<sub>18</sub> 烷基在硅胶表面呈竖立状,对有机物的吸附效果较好。如果大量水样直接通过固相填料,则会造成 C<sub>18</sub> 烷基“倒伏”,随着水样量的加大萃取效率会降低。因此,在对水样固相萃取前,按一定比例加入甲醇,可以有效地保证填料的活化性能,维持对水中有机氯的萃取效率,经试验表明效果良好。

2.3 仪器性能检查

在分析 DDT 时,仪器进样系统会影响出峰响应,进样衬管污染或活性点暴露会使 p, p - DDT 分解,降低回收率,影响测定准确度。因此,进样前先分析只含 p, p - DDT 的标准溶液,检查仪器性能,测定分解率 < 20% 才可分析样品,否则需要清洗仪器进样系统或对进样衬管进行脱活处理。分解率按下式计算:

$$DDT (\%) = \frac{(DDE + DDD) \text{ 的检出质量 (ng)}}{DDT \text{ 的进样质量 (ng)}} \times 100$$

2.4 校准曲线

配制 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 六六六、滴滴涕和环氧七氯标准溶液系列(各含内标菲 - d<sub>10</sub> 0.20 mg/L),按上述条件分析,以各组份质量浓度为横坐标,对应的各

特征定量离子与内标的响应峰面积比值为纵坐标,进行曲线回归计算,各组分的回归方程见表 3。

表 3 六六六、滴滴涕和环氧七氯的回归方程

化合物	回归方程	相关系数 r
- 六六六	y = 0.4357x - 0.0002	0.9999
- 六六六	y = 0.311x - 0.00002	0.9998
- 六六六	y = 0.311x - 0.00002	0.9999
- 六六六	y = 0.3215x - 0.0036	0.9999
内 - 环氧七氯	y = 0.1409x - 0.0005	0.9999
外 - 环氧七氯	y = 0.3727x - 0.0024	0.9999
p, p - DDE	y = 0.83x - 0.0042	0.9999
p, p - DDD	y = 1.1309x - 0.0354	0.9982
o, p - DDT	y = 0.5475x - 0.0174	0.9989
p, p - DDT	y = 0.3948x - 0.0132	0.9989

2.5 检出限

连续分析 7 个接近于检出限的实验室空白加标样品,计算其标准偏差 s,实验室检出限 (MDL) =  $st_{(n-1, 0.99)}$ 。式中  $t_{(n-1, 0.99)}$  为置信度 99%、自由度 (n - 1) 时的 t 值, n 为重复分析的样品数,连续分析 7 个样品,在 99% 置信区间时的  $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ 。方法检出限按 3s 计算,定量下限按 10s 计算。

在 1000 mL 空白水中添加 0.05 μg 有机氯标准,按样品处理方法平行分析 7 份,分别计算方法检出限和定量下限,结果见表 4。

表 4 方法检出限和定量下限 ng/L

化合物	添加值	平均测定值	标准偏差 s	方法检出限	定量下限
- 六六六	50.0	52.9	2.92	8.76	29.2
- 六六六	50.0	43.1	6.40	19.2	64.0
- 六六六	50.0	49.8	1.42	4.26	14.2
- 六六六	50.0	57.6	2.51	7.53	25.1
内 - 环氧七氯	50.0	49.7	1.69	5.07	16.9
外 - 环氧七氯	50.0	47.5	1.49	4.47	14.9
p, p - DDE	50.0	38.8	2.93	8.79	29.3
p, p - DDD	50.0	42.4	3.13	9.39	31.3
o, p - DDT	50.0	50.0	4.83	14.5	48.3
p, p - DDT	50.0	53.8	5.25	15.8	52.5

2.6 精密度与加标回收试验

在 1000 mL 试验用水中分别加入 0.05 μg、0.20 μg、0.50 μg 有机氯标准,按样品处理方法,每个加标样平行处理 5 份,进样分析,考察各组分的精密度与加标回收率,结果见表 5。

表 5 精密度与加标回收试验结果

化合物	添加质量 0.05 μg		添加质量 0.20 μg		添加质量 0.50 μg	
	平均回	RSD	平均回	RSD	平均回	RSD
	收率 / %	/ %	收率 / %	/ %	收率 / %	/ %
-六六六	105	6.2	96.5	1.4	94.4	0.9
-六六六	90.1	4.2	95.8	1.9	100	1.2
-六六六	100	3.0	97.1	2.7	97.2	0.4
-六六六	115	5.2	100	2.1	109	1.2
内-环氧七氯	99.8	3.9	90.6	6.0	84.0	3.0
外-环氧七氯	95.6	3.3	94.0	3.2	86.4	2.5
p,p - DDE	80.4	2.6	80.4	2.5	78.9	6.0
p,p - DDD	86.9	5.3	82.9	3.5	77.7	5.4
o,p - DDT	105	3.0	82.4	4.3	112	6.3
p,p - DDT	113	2.9	89.0	4.1	118	6.2

2.7 实际样品测定

应用该方法对长江南京段水质和某农药研究所废水进行有机氯农药测定,结果见表 6。

表 6 实际样品测定结果 μg/L

样品	-六六六	-六六六	-六六六	-六六六	内-环氧七氯
废水	24.8	16.5	15.4	4.62	99.4
长江水	—	—	—	—	—

样品	外-环氧七氯	p,p - DDE	p,p - DDD	o,p - DDT	p,p - DDT
废水	—	1.52	0.93	2.62	0.61
长江水	—	—	—	—	—

3 结论

采用 C<sub>18</sub>固相萃取柱富集环境水中六六六、滴滴涕和环氧七氯,用少量有机溶剂洗脱,添加内标后利用 GC/MS 仪 SM 模式检测,定性、定量准确,干扰小,测定灵敏度高,经试验证明能满足水质监测的要求。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [2] 中华人民共和国建设部. CJ/T 206 - 2005 城市供水水质标准 [S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [3] 国家技术监督局. GB/T 14848 - 93 地下水质量标准 [S]. 北京:中国标准出版社,1993.
- [4] 国家环境保护总局. GB 7492 - 87 水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法 [S]. 北京:中国标准出版社,1987.
- [5] 王梅,张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展 [J]. 环境监测管理与技术,2004,16(1): 13 - 16.
- [6] EPA 8270C, Semivolatle organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S].
- [7] EPA 8080A, Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls by gas chromatography [S].

· 简讯 ·

北京将执行国 机动车排放标准

经国务院批准,北京市将从 2008 年 3 月 1 日起,分两个阶段执行国家第四阶段机动车排放标准,这标志着北京与欧盟目前的排放标准实现了接轨,也意味着北京将成为全国首个执行国 机动车排放标准的城市。

据介绍,3 月 1 日起,凡是注册登记北京牌照的轻型点燃式发动机汽车,即最大总质量 3.5 t 以下的乘用车和商用汽油车,实施国家排放标准《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国 、 阶段)》中的第四阶段排放控制要求,同时停止销售、注册不符合上述要求的车辆。2008 年 7 月 1 日起,北京市公交、环卫、邮政柴油和天然气发动机车辆,实施国家排放标准《车用压燃式、气体燃料点燃式发动机与汽车排气污染物排放限值及测量方法(中国 、 、 阶段)》中的第四阶段排放控制要求,并要安装监控氮氧化物排放的车载排放诊断系统(OBD)。其他用途的重型柴油和天然气发动机汽车仍执行国 标准。

摘自 www. jshh. gov. cn 2008 - 02 - 21

江苏省排污收费额连续七年全国第一

江苏省 2007 年度排污费征收解缴入库额达 17.2 亿元,比上年 13 亿元增收 32.3%,再创历史新高,连续七年名列全国第一。排污收费是控制污染的一种重要环境政策。2007 年江苏省有 8 个市排污费征缴额超亿元,分别是:苏州 3.0 亿,南京 2.6 亿,无锡 2.0 亿,南通 1.8 亿,徐州、常州、扬州 1.3 亿,镇江 1.2 亿。

近几年来,江苏省认真执行、不断拓展着排污收费管理制度,从全国最早的排污收费在苏州试点,从按浓度收费到按总量收费的转变,及至去年 7 月 1 日率先提高排污费征收标准,以及近 7 年来收费总额居全国第一的实践,为全国排污收费制度创造了一个又一个“经验”。

摘自 www. jshh. gov. cn 2008 - 01 - 08