

史景程, 张丽君, 张占恩. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法直接测定水中 20 种有机氯农药[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(7): 284-286.

# 分散固相萃取-气相色谱-质谱法直接测定水中 20 种有机氯农药

史景程<sup>1</sup>, 张丽君<sup>1,2</sup>, 张占恩<sup>1,2</sup>

(1. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 江苏苏州 215011; 2. 苏州科技学院/江苏省环境科学与工程重点实验室, 江苏苏州 215000)

**摘要:**建立了分散固相萃取-气相色谱-质谱法直接测定水中 20 种有机氯农药的方法。调节待测水样 pH 值调节为中性, 将 0.3 g HC-C<sub>18</sub> 粉末作为萃取剂分散到待测水样中, 振荡萃取 20 min, 样品经萃取富集后过固相萃取空柱过滤回收萃取剂, 用 3 mL 乙酸乙酯作为洗脱剂进行洗脱, 用氮吹仪浓缩后进 GC/MS 分离检测。测定结果表明, 20 种有机氯农药在 0.05 ~ 5 μg/L 范围内线性良好, 检出限在 0.02 ~ 2 ng/L。用本方法对实际水样进行测定, 相对标准偏差( $n=6$ )小于 16.5%, 加标回收率达到 62.1% ~ 122.1%。本方法操作简单快速, 可以同时满足水中 20 种有机氯农药的分析测定。

**关键词:**分散固相萃取; 气相色谱-质谱; HC-C<sub>18</sub>; 有机氯农药; 水样

**中图分类号:** X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)07-0284-03

有机氯农药是一种具有高度的物理、化学和生物稳定性、可以长期存在于土壤以及水环境介质中的典型的持久性有机污染物<sup>[1]</sup>。我国已有的部分有机氯农药检测国标法均采用液液萃取(LLE)技术富集样品, 但液液萃取中有毒有害的有机溶剂使用量较大, 这种方法已经逐渐被取代<sup>[2]</sup>。近年来, 液相微萃取<sup>[3-4]</sup>、固相萃取(SPE)<sup>[5-6]</sup>、固相微萃取(SPME)<sup>[7-8]</sup>已经成为常用的样品前处理方法。其中, 固相萃取技术在分析测定有机氯农药水样时有着广泛的应用<sup>[9-10]</sup>, 但固相萃取使用的固相萃取柱中的筛板以及紧密的填料容易造成阻塞, 使得萃取的速度非常缓慢, 需要消耗大量时间, 尤其是颗粒物含量比较高的样品, 固相萃取柱完全阻塞后就无法继续上样<sup>[11-12]</sup>。

本试验利用分散固相萃取(DSPE)技术直接萃取水中的有机氯农药组分, 将固相萃取柱中常用的的填料高碳 C<sub>18</sub>(HC-C<sub>18</sub>)粉末均匀分散在水样中, 使其与目标分析物充分接触, 大大减少了萃取所需的时间, 在对较为浑浊的水样进行萃取时, 解决了固相萃取及固相微萃取中的阻塞问题。同时, 浑浊水样中细小颗粒物上附着的目标分析物在洗脱时也被洗脱下来, 减少了目标分析物的损失。应用本方法对水样进行预处理后进 GC/MS 测定 20 种有机氯农药, 有良好的检出限和回收率, 获得了满意的结果。

## 1 试验与方法

### 1.1 仪器与试剂

收稿日期: 2012-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 50938005); 国家重大科技项目(编号: 2008ZX07313-007-3)。

作者简介: 史景程(1988—), 女, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要从事环境监测技术研究。E-mail: layasjc@21cn.com。

通信作者: 张占恩, 教授, 硕士生导师, 从事环境污染物分析监测技术研究。E-mail: zhanenzhang@126.com。

GC/MS-QP 2010 plus 气相色谱-质谱仪(日本岛津公司提供, 配有自动进样器); HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); Supeclo 12 位防交叉污染固相萃取装置(美国 Supeclo 公司提供); DC-12 型氮吹仪, 10 mL 聚丙烯空柱管, 聚乙烯筛板(上海安谱科学仪器有限公司提供); CNWBOND HC-C<sub>18</sub> 填料(德国 CNW 公司提供)。

2 000 μg/L 20 种有机氯农药混标(α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, 七氯, 艾氏剂, 环氧七氯, β反-氯丹, 硫丹 I, α顺-氯丹, p, p'-DDE, 狄氏剂, 异狄氏剂, 硫丹 II, p, p'-DDD, 异狄氏剂醛, 硫丹硫酸酯, p, p'-DDT, 异狄氏剂酮, 甲氧氯; 己烷/甲苯: 1/1, 美国 o2si 公司提供); 甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司提供); 正己烷, 乙酸乙酯, 二氯甲烷, 丙酮, 均为分析纯。

### 1.2 分散固相萃取试验方法

在样品瓶中加入 500 mL 标准水样(其中 20 种有机氯农药组分浓度都为 4 μg/L), 称取 0.3 g HC-C<sub>18</sub> 粉末作为萃取剂直接加入水样中。将样品瓶放在振荡器中振荡 20 min, 使萃取剂与水样中的目标分析物充分接触, 然后将水样通过底部带有 1 个聚乙烯筛板的空固相萃取柱进行过滤, 回收水样中的 HC-C<sub>18</sub> 粉末。以 3 mL 乙酸乙酯作为洗脱剂将目标分析物从萃取剂中洗脱出来, 收集洗脱液。最后将得到的洗脱液氮吹定容至 0.4 mL, 进 GC/MS 测定。

### 1.3 仪器分析条件

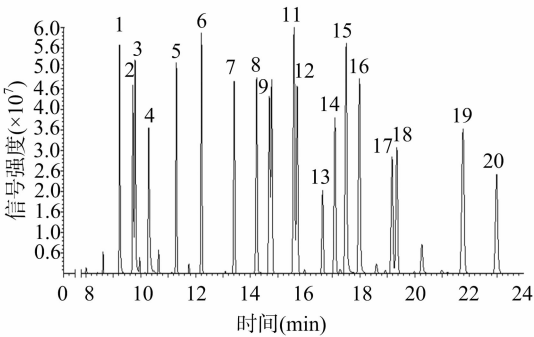
色谱条件: 载气为高纯氮气; 载气柱流量 1.7 mL/min; 不分流进样, 进样量 1 μL; 进样口温度 260 ℃; 程序升温条件为初始温度 70 ℃, 保持 1 min, 以 20 ℃/min 升至 210 ℃, 保持 2 min, 再以 2 ℃/min 升至 230 ℃, 保持 4 min。

质谱条件: 全扫描范围 50 ~ 450 m/z; 离子源 EI(70 eV); 离子源温度 230 ℃; 接口温度 230 ℃, 扫描方式 SIM, 溶剂延迟 5 min。

20 种有机氯组分的保留时间和定量离子见表 1, 标准色谱图见图 1。

表 1 20 种有机氯的保留时间和定量离子

组分名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)
$\alpha$ -BHC	9.226	181,219,111
$\beta$ -BHC	9.709	181,219,109
$\gamma$ -BHC	9.793	181,219,109
$\delta$ -BHC	10.287	181,219,109
七氯	11.297	100,272,274
艾氏剂	12.215	263,65,91
环氧七氯	13.412	353,355,81
$\beta$ 反-氯丹	14.232	373,375,371
硫丹 I	14.694	241,195,159
$\alpha$ 顺-氯丹	14.778	373,375,377
$p,p'$ -DDE	15.594	246,318,248
狄氏剂	15.711	79,81,82
异狄氏剂	16.636	81,263,67
硫丹 II	17.088	195,159,207
$p,p'$ -DDD	17.494	235,237,165
异狄氏剂醛	17.981	67,345,250
硫丹硫酸酯	19.174	272,274,387
$p,p'$ -DDT	19.344	235,237,165
异狄氏剂酮	21.761	67,317,315
甲氧氯	22.984	227,228,274



1— $\alpha$ -BHC；2— $\beta$ -BHC；3— $\gamma$ -BHC；4— $\delta$ -BHC；5—七氯；6—艾氏剂；7—环氧七氯；8— $\beta$ 反-氯丹；9—硫丹 I；10— $\alpha$ 顺-氯丹；11— $p,p'$ -DDE；12—狄氏剂；13—异狄氏剂；14—硫丹 II；15— $p,p'$ -DDD；16—异狄氏剂醛；17—硫丹硫酸酯；18— $p,p'$ -DDT；19—异狄氏剂酮；20—甲氧氯

图1 20种有机氯农药标准的选择离子扫描图

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的优化

2.1.1 萃取剂的选择 在传统的固相萃取中,常用的固相萃取柱填料有高碳  $C_{18}$  (HC- $C_{18}$ )、低碳  $C_{18}$  (LC- $C_{18}$ )、 $C_8$  等,其中 HC- $C_{18}$ 是最常用的硅胶基质反相萃取小柱,选择性广,较高的含碳量和高疏水性可以大大增加载样量和回收率,同时可以耐受极端的 pH 环境,因此,本试验选取 HC- $C_{18}$ 作为萃取剂。

试验分别选择 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g 的 HC- $C_{18}$ 粉末作为萃取剂加入到待测水样中,结果显示,当萃取剂达到 0.3 g 时,已经取得很好的效果,超过 0.3 g 以后,萃取效果不再提高,因此采用 0.3 g HC- $C_{18}$ 作为萃取剂(图 2,以 $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、艾氏剂、狄氏剂、 $p,p'$ -DDD、 $p,p'$ -DDT 为例)。

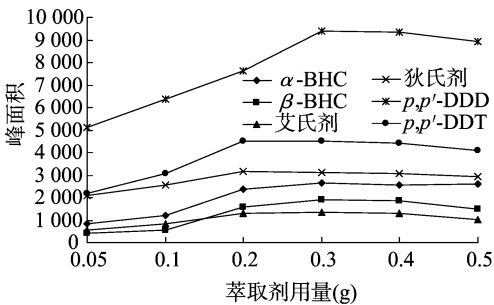


图2 萃取剂用量对分数固相萃取的影响

2.1.2 萃取时间 通过对 60 min 内的萃取效果比较可以发现,在前 20 min,萃取效果随着萃取时间的增加而提高,而萃取时间超过 20 min 后不再有明显变化,故选择 20 min 作为最佳萃取时间。

2.1.3 洗脱剂的选择 试验选取了 4 种常用的洗脱剂正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷和丙酮进行比较,在相同条件下,乙酸乙酯的洗脱效果最好(图 3,以 $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、艾氏剂、狄氏剂、 $p,p'$ -DDD、 $p,p'$ -DDT 为例)。同时在乙酸乙酯用量分别为 1、2、3、4、5、6 mL 的条件下进行了对比,结果表明洗脱剂用量为 3 mL 时效果最好。当洗脱剂用量太低时,目标分析物不能被完全洗脱下来;当洗脱剂用量太高时,氮吹的工作量加大,使得目标分析物更多的被挥发的有机溶剂带出,因此选用 3 mL 乙酸乙酯作为洗脱剂。

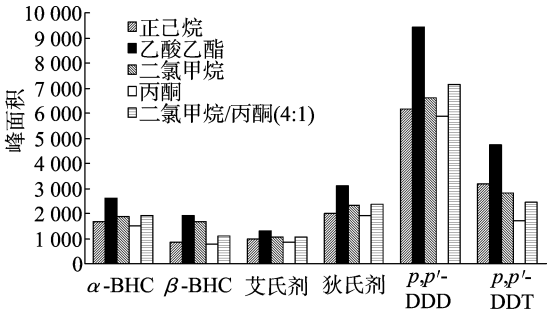


图3 洗脱剂对分数固相萃取的影响

2.1.4 水样 pH 值对萃取效果的影响 本试验对 1~14 的不同 pH 值条件下的萃取效果进行了比较分析,结果表明,pH 值条件对大多数组分的影响不大,但是在强酸性条件下,艾氏剂未萃取出来,甲氧氯萃取效果很差;在强碱性条件下, $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\delta$ -BHC、硫丹 I、硫丹 II 未被萃取出来。在 pH 条件为中性时,萃取效果最好而且最稳定,因此选择中性条件为最佳 pH 条件。

2.2 线性、检出限与精密度

取有机氯农药混标配制浓度为 0.05、0.1、0.5、1、2、5  $\mu$ g/L 的标准样品,在最佳条件下,经萃取后进样分析。在优化条件下,目标分析物的色谱峰面积与浓度呈良好的线性关系,除  $\beta$ -BHC、 $p,p'$ -DDE、甲氧氯外,线性范围可以达到 0.05~5  $\mu$ g/L,相关系数( $r$ )均达到 0.995 以上。在选择离子模式下得到的检出限除硫丹 I、异狄氏剂、硫丹 II 和异狄氏剂醛外均达到 0.02 ng/L。对 6 个相同浓度的水样进行平行测定,得到各组分的相对偏差为 6.7%~16.5%(表 2)。

表 2 20 种有机氯农药的线性范围、相关系数、检出限和相对标准偏差

组分名称	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 ( $r$ )	检出限 ( $\text{ng/L}$ )	相对标准偏差 $n=6$ (%)
$\alpha$ -BHC	0.05~5	0.9957	0.02	11.0
$\beta$ -BHC	0.1~5	0.9973	0.02	10.9
$\gamma$ -BHC	0.05~5	0.9992	0.02	9.9
$\delta$ -BHC	0.05~5	0.9979	0.02	6.7
七氯	0.05~5	0.9962	0.02	13.8
艾氏剂	0.05~5	0.9967	0.02	11.2
环氧七氯	0.05~5	0.9994	0.02	12.8
$\beta$ 反-氯丹	0.05~5	0.9990	0.02	13.6
硫丹 I	0.05~5	0.9991	2	12.3
$\alpha$ 顺-氯丹	0.05~5	0.9951	0.02	12.4
$p,p'$ -DDE	0.1~5	0.9979	0.02	11.9
狄氏剂	0.05~5	0.9987	0.02	12.7
异狄氏剂	0.05~5	0.9988	20	15.5
硫丹 II	0.05~5	0.9991	2	16.4
$p,p'$ -DDD	0.05~5	0.9982	0.02	14.0
异狄氏剂醛	0.05~5	0.9973	2	12.0
硫丹硫酸酯	0.05~5	0.9980	0.02	16.0
$p,p'$ -DDT	0.05~5	0.9981	0.02	13.7
异狄氏剂酮	0.05~5	0.9988	0.02	11.6
甲氧氯	0.1~5	0.9984	0.02	16.5

2.3 DSPE 与 SPE 的比较

与传统的固相萃取相比,分散固相萃取最大的优点在于节省了萃取时间,同时对浑浊水样有较好的适用性。固相萃取中 500 mL 清洁水样通过固相萃取柱的时间大约是 120 min,而应用分散固相萃取完成振荡与过滤回收萃取剂的总时间不超过 30 min,同时随着水样的增加,固相萃取所需的时间更长,而水样体积的增加对分散固相萃取的影响很小。在对相同体积不同浑浊度的水样进行对比时发现,含有泥沙等悬浮物的地表河流水样若不经预先过滤,水样量达到 300 mL 以后,固相萃取柱会被阻塞,萃取变慢甚至停止,而分散固相萃取不受此影响,可以用于萃取较为浑浊的水样。

2.4 实际水样的测定

应用本试验建立的方法对京杭大运河苏州段不同地点的实际水样进行测定,并作加标回收试验,20 种有机氯农药组分的加标回收率可达到 62.1%~122.1%(表 3)。在试验过程中,同时采用固相萃取进行测定对比,但由于京杭运河水样含有大量泥沙比较浑浊,水样未完全通过固相萃取柱即发生阻塞,萃取无法进行。

3 结论

采用分散固相萃取技术萃取水中 20 种有机氯农药,萃取时间短,对各种水样适用性广,尤其对于浑浊水样减少了过滤带来的分析物损失,同时克服了固相萃取中柱子阻塞的问题,在优化条件下采用 GC/MS 选择离子 SIM 模式进行检测,可以满足水样中 20 种机氯农药的检测要求。

参考文献:

[1] 张本山,于淑娟,曾新安,等. 微波萃取气相色谱法测定淀粉中 14 种有机氯农药残留[J]. 分析测试学报,2011,30(3):344-348.

表 3 实际水样的测定结果

组分名称	样品 1		样品 2	
	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
$\alpha$ -BHC	ND	83.3	ND	95.4
$\beta$ -BHC	0.33	72.6	0.42	62.1
$\gamma$ -BHC	ND	116.2	ND	72.7
$\delta$ -BHC	ND	119.8	ND	96.5
七氯	ND	94.4	ND	91.3
艾氏剂	ND	87.5	ND	102.5
环氧七氯	0.56	90.1	ND	122.1
$\beta$ 反-氯丹	0.15	87.0	ND	101.0
硫丹 I	ND	101.0	ND	124.4
$\alpha$ 顺-氯丹	ND	100.3	ND	97.0
$p,p'$ -DDE	0.1	74.9	0.4	79.2
狄氏剂	ND	117.0	ND	104.9
异狄氏剂	ND	112.1	ND	97.4
硫丹 II	ND	119.9	ND	110.2
$p,p'$ -DDD	ND	98.6	ND	84.1
异狄氏剂醛	ND	109.6	ND	83.8
硫丹硫酸酯	ND	93.4	ND	114.3
$p,p'$ -DDT	ND	88.7	ND	111.5
异狄氏剂酮	ND	87.9	ND	64.0
甲氧氯	0.24	75.5	0.30	77.6

注:ND 表示未检出。

[2] 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.

[3] Cortada C, Vidal L, Tejada S, et al. Determination of organochlorine pesticides in complex matrices by single-drop microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2009, 638(1):29-35.

[4] 谢洪学,何丽君,吴秀玲,等. 分散液液微萃取-气相色谱法测定水样中甲拌磷农药[J]. 分析化学,2008,36(11):1543-1546.

[5] 刘静,曾兴宇,烟卫. 固相萃取气相色谱法测定水中氯苯类化合物和有机氯农药[J]. 环境化学,2010,29(5):980-981.

[6] 张莉,张永涛. 固相萃取-气相色谱-质谱联用快速检测地下水 13 种有机氯农药及苯并(a)芘[J]. 分析实验室,2008,27(增刊):400-402.

[7] 肖俊峰,郭荣波,陈吉平,等. 固相微萃取-气相色谱-电子捕获快速富集检测海水中的有机氯农药[J]. 分析测试学报,2005,24(4):70-73.

[8] Qiu C R, Cai M G. Ultra trace analysis of 17 organochlorine pesticides in water samples from the Arctic based on the combination of solid-phase extraction and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-electron-capture detector[J]. J Chromatogr: A, 2010, 1217(8):1191-1202.

[9] 许秀艳,张颖,程麟钧,等. 固相萃取-GC/MS 法测定水中 16 种有机氯农药[J]. 环境监测管理与技术,2010,22(6):51-54.

[10] 谭美凌,张凌云,刘波. 固相萃取/毛细管气相色谱法测定水中痕量有机氯[J]. 中国给水排水,2010,26(20):129-131.

[11] Pérez-Trujillo J P, Frías S, Conde J E, et al. Comparison of different coatings in solid-phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in ground water[J]. J Chromatogr: A, 2002, 963(1/2):95-105.

[12] 董春洲,王文芳. 顶空固相微萃取气相色谱法测定水中有机氯农药及类似物[J]. 化学分析计量,2006,15(1):27-29.