

SPE – GC – MS 法测定地下水中 26 种有机氯农药

袁鹏辉¹, 陈明晓^{1,2}, 董军¹, 范晓静¹, 高帅¹, 马超^{1,2}, 王青华¹
(1. 山东省地矿工程勘察院 山东 济南 250014; 2. 重质油国家重点实验室, 中国石油大学, 北京 102249)

摘要:采用固相萃取 (SPE) 技术, 结合气相色谱/质谱 (GC – MS) 选择离子检测法 (SIM) 对水样中 26 种有机氯农药 (OCPs) 进行提取、净化、浓缩前处理, 优选了固相萃取小柱填料及萃取、净化条件, 优化了 GC – MS 的工作参数, 建立了地下水中 26 种有机氯农药的 SPE – GC – MS 分析方法。针对不同的组分, 本法加标回收率为 76.836% ~ 112.512%, 相对标准偏差为 4.905% ~ 15.524%, 检出限为 0.014 ~ 0.089 μg/L。该方法操作简单, 消耗费用低, 分析速度快, 具有较高的灵敏度和回收率。

关键词:固相萃取; 色谱/质谱联用; 选择离子检测; 有机氯农药
中图分类号: X832; O657.7⁺¹; O657.63 **文献标志码:** B **文章编号:** 1674 – 6732(2016)06 – 0032 – 05

A Study of 26 Organochlorine Pesticides in Groundwater by SPE – GC – MS

YUAN Peng-hui¹, CHEN Xiao-ming^{1,2}, DONG Jun¹, FAN Xiao-jing¹, GAO Shuai¹, MA Chao^{1,2}, WANG Qing-hua¹
(1. Shandong Geological Engineering Investigation Institute, Jinan, Shandong 250014, China; 2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: A method for the analysis 26 organochlorine pesticides (OPCs) in groundwater was established using solid phase extraction (SPE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC – MS). These OPCs was extracted, purified and pre-concentrated, and the column packing materials, extraction and purification conditions were optimized. The working parameters of GC – MS were investigated. The experimental results showed that the spiked recoveries were between 76.836% and 112.512% with the relative standard deviations of 4.905% ~ 15.524%, while the detection limits were in the range of 0.014 ~ 0.089 μg/L. The established method is simple, rapid, sensitive and reliable.
Key words: Solid phase extraction; GC – MS; Selective ion monitoring; Organochlorine pesticides

随着农业和化工业的快速发展, 地下水资源受污染程度日趋严重。有机氯农药类 (OCPs) 化学性质比较稳定, 脂溶性强, 不易分解, 具有较强的持续性和迁移性, 部分可以通过食物链富集, 严重危害人体健康^[1-5]。因此, 开展地下水中 OCPs 残留的快速检测分析技术研究具有重要意义。

目前, 水中 OCPs 残留多采用分类检测, 这些分析方法不仅周期长、时效性差, 而且需要不同的仪器或检测器, 测试成本高。此外, 采用液液萃取不仅有机溶剂消耗大, 而且废液排放还会造成二次污染^[3, 5-9]。而固相萃取法 (SPE) 则具有选择性强、方便快捷、回收率高、溶剂用量少、重复性好、安全、便于自动化操作等突出优点^[3, 5, 7]。气相色谱/

质谱 (GM – MS) 则综合了色谱高分离效能和质谱高准确性的特点, 具有强大的分离、分辨与鉴定能力, 在有机污染物多组分同时检测方面具有独特的优势。现将 SPE 技术与 GC – MS 选择离子检测 (SIM) 法相结合, 建立能同时测定水样中 26 种 OCPs 的 SPE – GC – MS 法。

1 实验部分
1.1 仪器与试剂
7890B – 5977 气相色谱/质谱联用仪 (Agilent
收稿日期: 2016 – 06 – 25; 修订日期: 2016 – 07 – 22
基金项目: 山东省地质勘察基金项目 (SSDZS – 2015 – GTT01)
作者简介: 袁鹏辉 (1988 –), 男, 工程师, 硕士, 主要从事环境中有机污染的分析研究。

公司,美国),配备 Agilent 7650A 自动进样器;RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);MP220 pH 计(Mettler 公司,瑞士);BK-360B 超声波清洗器(巴克超声设备有限公司);24 道固相萃取装置(Supelco 公司,美国);Cleanert S C18 固相萃取小柱(500 mg/6 mL,博纳艾杰尔科技公司);Mile-Q 超纯水系统(Millipore 公司,美国),turbovap II 全自动浓缩仪氮吹仪(Biotage 公司,瑞典);P124-1CN 分析天平(精确到 0.000 1 g,Sartorius 公司,德国)。

26 种有机氯混合标准溶液(1 000 mg/L,毒草胺、甲草胺、六氯苯、 α -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、 γ -BHC、七氯、百菌清、艾氏剂、环氧七氯、 α -氯丹、 γ -氯丹、硫丹硫酸盐、反九氯、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT、 o,p' -DDT、硫丹 I、硫丹 II、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、顺氯菊酯、反氯菊酯),内标物(500 mg/L,萘-D10、菲-D10、屈-D12),均购自 Accu Standard 公司。其他试剂均为色谱纯,水为超纯水。

1.2 仪器分析条件

气相色谱条件:DB-35ms 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);载气 He (99.999%),恒流模式,流速 1.000 mL/min;进样口温度 300 $^{\circ}$ C;程序升温,柱初始温度 50 $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 25 $^{\circ}$ C/min 升到 200 $^{\circ}$ C,再以 5 $^{\circ}$ C/min 升到 320 $^{\circ}$ C,保持 10 min;不分流进样,进样量 1.000 μ L。

质谱条件:电子轰击源,发射电子能量 70 eV,选择离子扫描模式(SIM),溶剂延迟 6 min,接口温度 280 $^{\circ}$ C,离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四极杆温度 150 $^{\circ}$ C。

1.3 样品的采集

1.0 L 取样瓶用水样润洗 3 遍,装满水样,加入 40 mg 亚硫酸钠,4 $^{\circ}$ C 储存,带回实验室后,立即用 0.45 μ m 玻璃纤维滤膜过滤,4 $^{\circ}$ C 储存备用^[6]。同时,每个水源地均采集一份空白对照样。

1.4 固相萃取

首先,SPE 柱分别用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯、5 mL 甲醇和 10 mL 纯水进行活化。取 1 L 水样,调节水样 pH 值为 2,加入 5 mL 甲醇和 10 μ L 质量浓度为 20 mg/L 的内标液,混匀后以约 12 mL/min 的速率通过活化后的 SPE 柱。吸附了 OCPs 的 SPE 柱用氮气(99.999%)以 120 mL/min 的速度干燥 10 min。干燥后的 SPE 柱用 5 mL 乙酸乙酯浸泡 2 min,乙酸乙酯萃取液经无水亚硫酸钠柱干燥后

进行收集;然后 SPE 柱依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯-二氯甲烷混合溶剂($V/V=1:1$)洗脱,洗脱液经无水硫酸钠柱干燥后与干燥过的乙酸乙酯萃取液合并,45 $^{\circ}$ C 氮气吹至剩约 1.0 mL,加入乙酸乙酯定容至 1.0 mL,待测。

2 结果与讨论

2.1 特征离子的选择

SIM 模式下对 OPCs 进行分组扫描,不仅可以明显提高检测的灵敏度,而且可以降低试样中其它碎片离子的干扰。26 种有机氯农药及内标物的特征碎片离子及分组见表 1。

表 1 有机氯农药的分组及特征离子

分组	峰号	化合物	定量离子	定性离子
第一组	1	毒草胺	120	93,120,176
	2	萘-D10	162	80,162,164
	3	甲草胺	160	146,160,188
	4	六氯苯	284	142,249,284
	5	α -BHC	219	109,181,219
第二组	6	γ -BHC	219	109,219,254
	7	菲-D10	188	80,94,188
	8	β -BHC	219	109,181,219
	9	七氯	100	100,262,337
第三组	10	δ -BHC	219	109,181,219
	11	百菌清	266	109,229,266
	12	艾氏剂	263	66,263,293
	13	环氧七氯	353	81,263,353
第四组	14	γ -氯丹	373	237,232,373
	15	α -氯丹	373	237,272,373
	16	硫丹 I	241	195,241,339
	17	p,p' -DDE	318	176,246,318
	18	狄氏剂	79	79,108,263
第五组	19	反九氯	409	237,272,409
	20	异狄氏剂	263	67,81,263
	21	p,p' -DDT	235	165,176,235
	22	硫丹 II	195	195,207,241
	23	p,p' -DDD	235	165,199,235
第六组	24	o,p' -DDT	235	165,235,246
	25	异狄氏剂醛	67	67,250,345
	26	屈-D12	240	120,236,240
第七组	27	硫丹硫酸盐	272	272,387,422
	28	顺氯菊酯	183	127,163,183
	29	反氯菊酯	183	127,163,183

2.2 色谱分离结果

在 GC-MS 中,理想的总离子流图应该是各化合物能明显分离,均匀分布,峰形尖锐平滑。经研究确定石英毛细管柱 DB-35ms 分离效果较好,

故选用 DB - 35ms 柱分离 OPCs,其分离效果见图 1,各峰号对应化合物同表 1。

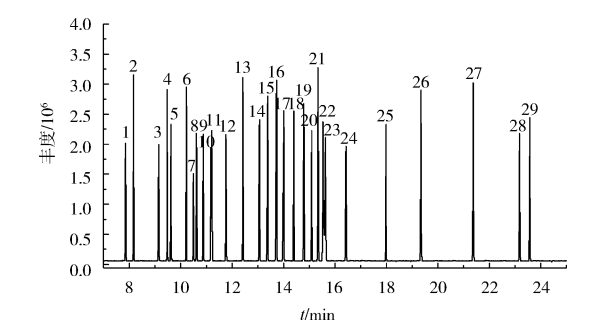


图 1 26 种有机氯农药标准与内标物的总离子流色谱图 (2.000 mg/L)

2.3 固相萃取条件的优化

选取 α -BHC、七氯、 α -氯丹、硫丹 I、 p,p' -DDT、顺氯菊酯 6 种具有一定代表性的物质为研究对象对固相萃取的条件进行优化。

2.3.1 SPE 柱的选择和活化

对 Cleanert S C18 - SPE (500 mg/6 mL)、Cleanert Alumina - N - SPE (200 mg/3 mL)、Cleanert ACA - SPE (1 000 mg/6 mL) 和 Cleanert Na₂SO₄ - SPE (5 g/12 mL) 几种不同类型的 SPE 柱对 OCPs 的回收率进行比较,发现 Cleanert S C18 - SPE (500 mg/6 mL) 柱对 OCPs 的回收率最高,故确定其为试验的净化小柱。Cleanert S C18 - SPE (500 mg/6 mL) 的填料是 C18 烷基键合在硅胶表面上,经过甲醇活化后,C18 烷基在硅胶表面呈竖立状,对有机物有很好的吸附效果。如果大量水样直接通过固相填料,则会造成 C18 烷基倒伏,并且随着水样量的加大萃取效率会降低。研究发现,上样前在水样中加入一定量的甲醇作为有机改性剂,不仅可以有效地保证填料的活化性能,而且能够改善强憎水组分在 C18 小柱表面的吸附能力,从而提高对水样中 OPCs 的回收率^[10-14]。

2.3.2 水样酸碱度

pH 值可以改变目标物/吸附剂的离子化或质子化程度,而目标物的离子化程度越高,吸附效果就越好^[9]。现调节水样 pH 值分别为 2,4,7,10,比较水样酸碱度对 SPE 洗脱 6 种 OCPs 平均回收率的影响,结果见图 2。由于 α -氯丹在碱性条件易分解,因此,pH 值 = 10 时,未考察 α -氯丹的回收率,以其他 5 种物质的平均回收率作为结果。由

图 2 可知,目标化合物的回收率随着 pH 的增大而减小,酸性条件下的回收率明显高于碱性和中性条件。因此,前处理时用盐酸调节水样 pH 值为 2。

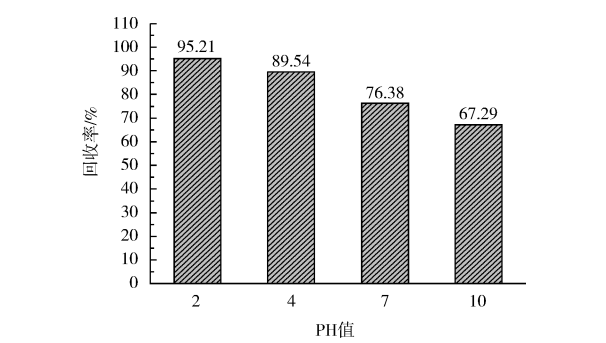


图 2 pH 值对萃取效果的影响

2.3.3 上样体积与流速

设置上样体积分别为 0.5,1.0,1.5 和 2.0 L,考察不同上样体积对回收率的影响。研究发现,上样体积为 1.0 和 1.5 L 时回收率较高且差别不大,上样体积超过 1.5 L 则回收率降低很大。因此,确定上样体积为 1.0 L。

设置上样流速分别为 6,9,12,15,18 和 21 mL/min,考察不同上样流速对回收率的影响。研究发现,上样流速越低目标物回收率越高,当上样流速 < 12 mL/min 时回收率略微降低,上样流速 > 12 mL/min 则明显降低。因此,确定上样流速为 12 mL/min。

2.3.4 SPE 柱的干燥时间

洗脱前对 SPE 柱充分干燥可以降低因水分存在对目标化合物定量洗脱的影响。上样后经离心分离,用高纯氮气干燥 SPE 柱 5 min,柱内的上样溶剂仍有残余,分析物未能完全被固定相保留;干燥 15 min 时,柱子出现干裂导致失活;干燥 10 min 时,既赶走了残余的上样溶剂,又保持了固定相的活性,故确定上样后 SPE 柱的干燥时间为 10 min。

2.3.5 洗脱方法

不同有机溶剂对目标物具有不同的洗脱能力,现对不同极性的有机试剂进行组合^[5,6,8,9,13,15,16],考察不同组合体系对萃取效果的影响,方法一为依次用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯/二氯甲烷 (V/V=1:1) 各淋洗 1 次;方法二为依次用 5 mL 正己烷、5 mL 二氯甲烷、5 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V=1:1) 各淋洗 1 次;方法三为用 5 mL 正己烷 (含 3% 甲苯)/乙酸乙酯 (V/V=9:1) 淋洗 3 次,淋洗结果见图 3。

由图 3 可见,方法一洗脱效果最好,确定洗脱方法为:依次用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯/二氯甲烷($V/V=1:1$)各淋洗 1 次。

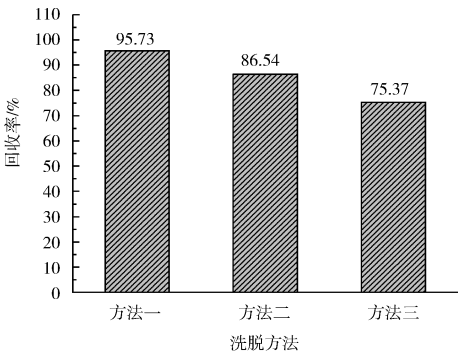


图 3 不同洗脱剂对回收率的影响

2.4 方法性能

2.4.1 标准曲线及检测限

用乙酸乙酯配制各目标化合物质量浓度为 0.025,0.050,0.100,0.200,0.400 和 0.800 mg/L 的标准溶液系列,采用内标定量法进行定量,各标准溶液中内标物的质量浓度均为 0.200 mg/L,按

1.2 条件进行分析。以各组分质量浓度与内标物质量浓度的比值为横坐标,对应的各组分特征定量离子响应峰面积与内标物响应峰面积的比值为纵坐标,绘制标准曲线,结果显示,26 种 OCPs 在质量浓度 0.025 ~ 0.800 mg/L 范围内线性良好,相关系数均 >0.996(见表 2)。

以 3 倍 SIN(信噪比)为考察指标,测得农药中各组分的检测限,结果见表 3。由表 3 可见,26 种 OCPs 的检出限为 0.014 ~ 0.089 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4.2 方法稳定性、精密度及回收率

取各组分质量浓度已知的 OPCs 混合标准溶液,分别于 0,1,2,4,8 h 各进样一次,测定 OPCs 中各组分的峰面积,各组分峰面积 RSD($n=5$)为 2.382% ~ 17.586%,表明样品在 8 h 内具有较好的稳定性。

取空白水样 18 份,加入一定量的 OPCs 混合标准溶液,分别配制成质量浓度为 0.100,1.000 和 5.000 $\mu\text{g/L}$ 的模拟水样各 6 份,各重复测定 6 次,结果见表 2。由表 2 可见,26 种 OPCs 的加标回收率为 76.836% ~ 112.512%,相对标准偏差为 4.905% ~ 15.524%,说明该方法具有较好的回收率和精密度,能够满足相关检测要求。

表 2 26 种农药中各组分的保留时间、相关系数、方法检测限、回收率及相对标准偏差

峰号	化合物	保留时间 /min	相关 系数	RSD/%			加标回收率/%			检测限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
				0.100 $\mu\text{g/L}$	1.000 $\mu\text{g/L}$	5.000 $\mu\text{g/L}$	0.100 $\mu\text{g/L}$	1.000 $\mu\text{g/L}$	5.000 $\mu\text{g/L}$	SPE - GC - MS	文献[17]
1	毒草胺	7.851	0.999	5.218	6.573	7.942	95.241	92.880	93.523	0.035	0.110
2	甲草胺	9.144	0.999	6.793	7.557	12.413	86.319	87.531	90.231	0.026	0.160
3	六氯苯	9.473	0.997	6.386	9.620	8.914	94.127	96.462	91.74	0.034	0.130
4	α -BHC	9.615	0.998	5.890	8.738	11.352	90.482	87.200	89.311	0.037	0.200
5	γ -BHC	10.218	0.998	6.802	7.913	9.421	81.553	86.629	89.755	0.045	0.150
6	β -BHC	10.613	0.997	9.732	12.640	11.237	76.836	76.422	83.221	0.068	0.310
7	七氯	10.875	0.999	8.564	9.351	9.516	89.479	97.243	93.636	0.039	0.150
8	δ -BHC	11.170	0.997	5.733	6.990	8.792	97.361	94.136	94.519	0.047	0.210
9	百菌清	11.213	0.999	8.671	9.688	13.927	88.798	93.874	96.322	0.033	0.120L
10	艾氏剂	11.762	0.997	9.518	9.129	8.684	91.212	89.711	92.677	0.056	0.110
11	环氧七氯	12.421	0.999	7.591	8.450	11.704	88.726	95.292	97.483	0.018	0.058
12	γ -氯丹	13.059	0.999	6.898	5.469	15.524	89.432	96.761	91.564	0.024	0.110
13	α -氯丹	13.379	0.999	4.905	6.580	9.122	90.851	97.349	92.751	0.022	0.120
14	硫丹 I	13.724	0.999	7.403	9.572	10.203	92.870	96.143	90.332	0.032	0.300
15	p,p' -DDE	14.001	0.997	6.462	5.940	7.304	97.223	108.724	96.546	0.014	0.075
16	狄氏剂	14.391	0.998	7.683	6.821	9.642	92.745	90.433	91.618	0.035	0.053
17	反九氯	14.791	0.999	9.034	13.524	9.831	82.467	88.217	88.029	0.043	0.220
18	异狄氏剂	15.091	0.997	6.305	8.443	8.794	96.214	92.371	89.820	0.057	0.290
19	p,p' -DDT	15.343	0.999	5.813	9.251	8.715	80.552	83.950	85.119	0.052	0.083
20	硫丹 II	15.524	0.999	7.762	11.318	9.797	78.921	84.022	86.222	0.089	0.440
21	p,p' -DDD	15.621	0.999	9.241	8.924	9.684	82.135	86.434	88.613	0.018	0.071
22	o,p' -DDT	16.445	0.999	8.937	6.134	13.581	102.324	112.512	105.604	0.015	0.077
23	异狄氏剂醛	17.978	0.998	9.612	8.706	10.202	84.913	91.446	92.677	0.027	0.190

续表											
峰号	化合物	保留时间 /min	相关 系数	RSD/%			加标回收率/%			检测限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
				0.100 $\mu\text{g/L}$	1.000 $\mu\text{g/L}$	5.000 $\mu\text{g/L}$	0.100 $\mu\text{g/L}$	1.000 $\mu\text{g/L}$	5.000 $\mu\text{g/L}$	SPE - GC - MS	文献[17]
24	硫丹硫酸盐	21.373	0.999	6.326	8.423	9.214	89.752	96.514	93.225	0.064	0.130
25	顺氯菊酯	23.173	0.999	7.329	5.923	7.403	91.254	90.124	84.328	0.031	0.034
26	反氯菊酯	23.574	0.999	6.253	7.236	11.462	86.471	88.539	82.156	0.026	0.067

2.5 实际样品检测

取济南市某几处蔬菜种植地附近的地下水和地表水水样进行 OCPs 检测分析,结果共检出 6 种目标物,结果见表 3,其中,样品 4#检测到的 OPCs 最多。

表 3 实际样品检测结果								$\mu\text{g/L}$
化合物	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
α -BHC	—	—	—	0.071	—	—	—	—
β -BHC	—	0.079	—	—	—	0.069	—	—
γ -BHC	—	—	0.065	0.106	—	—	—	—
硫丹 I	—	—	—	—	0.125	—	—	—
七氯	—	—	—	0.066	—	—	—	—
<i>p,p'</i> -DDE	—	—	—	0.128	—	—	—	—

3 结语

采用 Cleanert S C18 - SPE (500 mg/6 mL) 固相萃取小柱可有效富集、浓缩水样中的 OPCs,回收效果较好,各组分的平均回收率为 76.836% ~ 112.512%,相对标准偏差为 4.905% ~ 15.524%;用 DB-35ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管柱对 OPCs 中各组分的分离效果好,所建立的 SPE - GC - MS 分析方法可一次同时测定水样中残留的 26 种有机氯农药,能够完全满足现行的《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5750—2006)、《城市供水水质标准》(CJ/T 206—2005)和《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)的相关检测要求,可以为地下水和生活饮用水的水质检测分析以及进一步水质检测技术的研究提供一定的依据。

[参考文献]

[1] 史景程,张丽君,张占恩,等. 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.

[2] 任朝兴,温瑜获,周文东,等. 固相萃取-GC/MS 法测定水样中 20 种有机氯农药[J]. 分析测试技术与仪器, 2011, 17(4): 229-234.

[3] 曾小星. 茶叶中有机农药残留的分析方法研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008, 3.

[4] 王贵双,高丽华,赵俊平,等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定粮谷中 17 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J]. 中国酿造, 2013, 11(2): 165-168.

[5] 汪瑾彦. 水体沉积物中多环芳烃和有机氯农药分析方法研究[D]. 北京化工大学, 2010, 3-4.

[6] 佟玲,杨佳佳,吴淑琪. 气相色谱-串联质谱法测定植物样品中 17 种有机氯农药和 8 种多氯联苯[J]. 农药学报, 2012, 14(2): 185-190.

[7] 梁坚. 固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中有机氯农药[D]. 广西大学, 2012, 3-28.

[8] 曹孝文,邹宽,徐丹,等. 食品中有机氯农药和多氯联苯气相色谱-质谱分析的离子化方式[J]. 岩矿测试, 2012, 32(2): 22-27.

[9] 李江,徐特秀. 水中 34 种有机氯农药和氯苯类化合物测定的固相萃取-气相色谱-质谱分析法[J]. 污染防治技术, 2015, 28(3): 56-61.

[10] 誉绚仪,陈小辉,华勃,等. SPE-GC/MS 法快速测定水中有机氯农药的研究[J]. 供水技术, 2013, 7(4): 52-57.

[11] 陈卫明,邓天龙,张勤,等. 气相色谱-质谱法快速筛查地下水 94 种农药多残留[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 151-156.

[12] 李宏亮,施建芳,周文见,等. 固相萃取-气相色谱-质谱法同时检测饮用水中的 18 种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(3): 316-319.

[13] 陈文. GC-MS 检测有机磷有机氯农药残留的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2011, 23-24.

[14] 李斌,解启来,刘昕宇,等. 自动固相萃取-GC/MS 测定水中多环芳烃和有机氯农药[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(5): 102-106.

[15] 吴林,吴晓波,张承聪,等. 固相萃取-气相色谱法测定茶叶中多氯联苯和有机氯农药残留[J]. 云南化工, 2011, 38(2): 21-24.

[16] 董玮玮,郝玉江,王丁,等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定水中 23 种多氯联苯和 10 种有机氯农药残留[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(8): 1693-1696.

[17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法有机物指标: GB/T 5750.8—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.