

固相萃取-气质法测定水中有机氯农药和氯苯类化合物

北京莱伯泰科仪器股份有限公司

前言

有机氯类农药是含有氯元素的有机化合物，主要分为两大类，一类为以苯为原料的氯化苯类，如六六六、滴滴涕等；另一类为不以苯环为原料的氯化亚甲基萘制剂，如艾氏剂、狄氏剂等。有机氯类农药曾被广泛用于农业虫害等的防治，但因其大都化学性质稳定、难于分解、易残留，对环境有较大污染，所以现在逐渐禁止或减少了对它们的使用。有机氯难降解，在环境中的残留量较大，持续破坏着生态环境。

本文参考“HJ 699-2014 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法”使用 LabTech Sepaths UP 柱膜通用全自动固相萃取系统对水中有机氯农药和氯苯类化合物进行固相萃取，并采用气质检测，建立了一套水中有机氯农药和氯苯类化合物的处理检测方法，且方法的回收率及平行性良好，适合水中有机氯农药和氯苯类化合物的检测。



关键词： Sepaths UP 氯苯类化合物 有机氯类农药 HJ699-2014

1、仪器

- 1.1 Sepaths UP 柱膜通用全自动固相萃取仪（莱伯泰科公司）；
- 1.2 7890B-5977B 气相色谱质谱联用仪（安捷伦公司）；
- 1.3 M64 多通道平行浓缩仪（莱伯泰科公司）；
- 1.4 IFAD 干燥除水装置

2、试剂和材料

- 2.1 纯化水；
- 2.2 甲醇（农残级）；
- 2.3 二氯甲烷（农残级）；
- 2.4 正己烷（农残级）；
- 2.5 丙酮（农残级）；
- 2.6 LabTech C18-U 固相萃取柱 500mg/6mL；
- 2.7 标准贮备液，1000mg/L，溶剂为正己烷；



北京莱伯泰科仪器有限公司

地址：北京空港工业区

电话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真：010-80486354(总部)/64974268(市场)

- 2.8 标准中间液，2mg/L，溶剂为丙酮（2.5）；
- 2.9 内标贮备液，4000 mg/L，溶剂为甲醇，内标物为氘代菲、氘代茈；
- 2.10 内标中间液，4mg/L，溶剂为丙酮（2.5）；
- 2.11 替代物贮备液，1000mg/L，溶剂为正己烷，替代物为四氯间二甲苯；
- 2.12 替代物中间液，2mg/L，溶剂为丙酮（2.5）；

3、实验部分

3.1 样品处理

样品制备：使用洁净的 1L 玻璃样品瓶，取水样 200mL，加入 10mL 甲醇，加入 25μL 替代物中间液（2.12），混匀。

3.2 固相萃取

将样品瓶放入 Sepaths UP 全自动固相萃取仪，检查溶剂量和气路密封性完好。将 C18-U 萃取柱分别装到 Sepaths UP 的适配器上，密封好。

设定固相萃取方法，如图 1 所示，启动程序，同时进行 6 个样品的固相萃取过程。

收集的洗脱液用 IFAD 除水装置去除水分后，于 M64 多通道平行浓缩仪上 40℃氮吹浓缩至近干，加入 50μL 内标中间液（2.10）后用正己烷定容至 1mL，进气质分析。

方法名称

萃取模式

方法类型

控制模式

☐ SampleBox

初始化

活化

上样

清洗样品瓶

清洗萃取柱/盘

干燥萃取柱/盘

洗脱样品瓶

洗脱萃取柱/盘

吹扫样品瓶管路

步骤	溶剂	体积 (ml)	模式	浸泡 (min)	浸泡 (sec)	流速 (ml/min)	次数	收集位置	干燥 (min)	干燥 (sec)	样品瓶	除水方式
▶ 初始化			浸泡		30		1		0	30		NULL
活化	二氯甲烷...	10	浸泡	0	30		1	废液1	0	15		NULL
活化	甲醇	10	浸泡	0	30		1	废液1	0	0		NULL
活化	水	10	浸泡	0	30		1	废液1	0	0		NULL
上样		200	浸泡	0	30	0	1	废液1	20	0	Large	NULL
洗脱样品瓶	二氯甲烷...	15	流速	0	0	5	1	收集1	1	0	Large	NULL
洗脱萃取柱/盘	二氯甲烷...	8	流速	0	0	5	1	收集1	0	30		NULL
洗脱萃取柱/盘	二氯甲烷...	8	流速	0	0	5	1	收集1	1	30		NULL
* 0		0										

保存

删除行

插入行

图 1 固相萃取流程

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)

3.3 水样加标回收率实验

按 3.1 和 3.2 方法准备水样，进行加标实验，200mL 样品加标（2.8）和替代物（2.12）各 50ng，然后按照 3.1~3.2 方法进行实验，同时进行 6 个平行样品，用来测定加标回收率。

3.4 分析条件

气相色谱条件

色谱柱：Agilent DB-5ms 毛细管柱：30 m *250 μ m*0.25 μ m；

进样口温度：250℃；

柱温程序：初始温度 80℃，保持 1min，以 20℃/min 升至 150℃，然后以 5℃/min 升至 300℃保持 5min；

进样量：1 μ L；

进样方式：不分流进样；

流速：1.0mL/min

质谱条件

离子源温度：280℃；

辅助加热温度：290℃；

溶剂延迟：3min；

扫描方式：SIM

4、结果和讨论

4.1 标准工作液选择离子流图

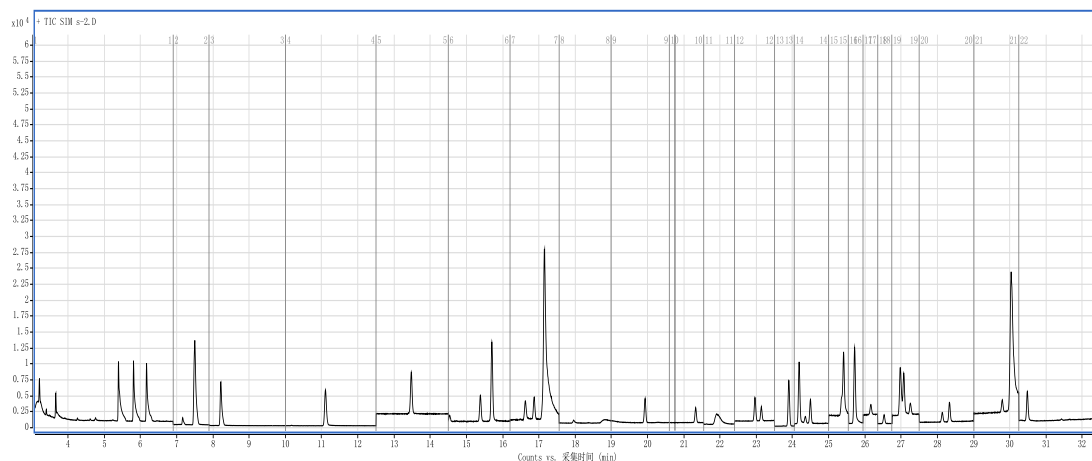


图 2 标准工作液选择离子流图

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)

4.2 加标水样选择离子流图

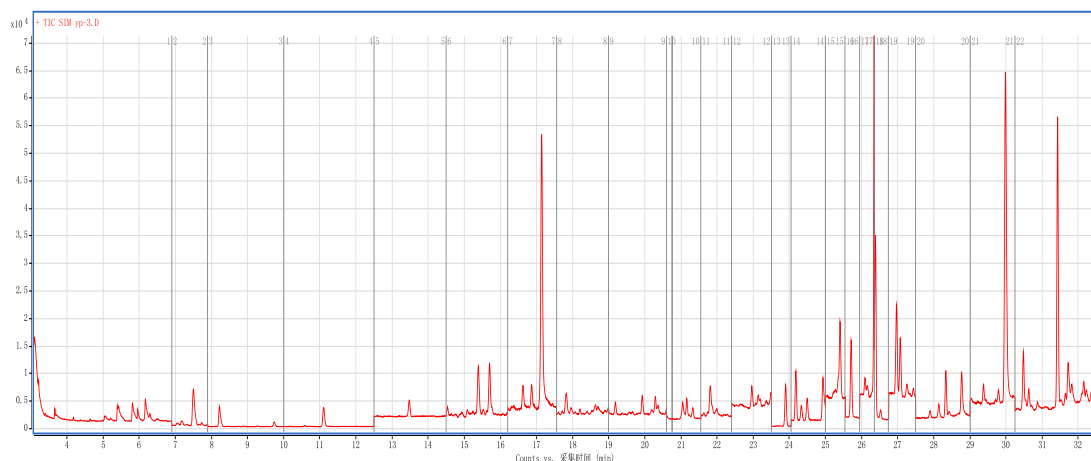


图3 加标水样选择离子流图

4.3 加标水样的回收率

加标水样经固相萃取富集后，浓缩置换溶剂，并用气质分析，最后和相应浓度的标样进行对比计算，计算得到的加标回收率及相对标准偏差如表1所示。

表1 加标水样回收率

物质名称	回收率 (%)						平均值 (%)	RSD
	1	2	3	4	5	6		
1,3,5-三氯苯	44.7	43.9	42.7	41.5	43.8	41.1	43.0	3.3%
1,2,4-三氯苯	69.1	69.2	68.8	68.3	65.2	62.1	67.1	4.3%
1,2,3-三氯苯	62.3	62.3	62.9	62.2	62.0	65.4	62.9	2.0%
1,2,4,5-四氯苯	51.0	51.2	53.7	53.2	52.5	52.4	52.3	2.0%
1,2,3,5-四氯苯	51.0	51.2	53.7	53.2	52.5	52.4	52.3	2.0%
1,2,3,4-四氯苯	67.0	66.9	69.5	69.2	67.3	67.0	67.8	1.8%
五氯苯	62.2	58.7	61.6	58.6	62.4	62.2	61.0	3.0%
甲体六六六	90.5	97.7	96.9	90.5	95.0	110.0	96.8	7.4%
六氯苯	75.5	85.9	76.7	77.0	87.1	88.0	81.7	7.2%
丙体六六六	95.7	96.5	95.2	94.6	97.3	104.2	97.3	3.6%
乙体六六六	103.6	100.4	101.7	99.4	106.2	100.8	102.0	2.4%
五氯硝基苯	73.2	72.1	79.3	80.2	84.6	79.5	78.2	6.0%
丁体六六六	94.7	97.2	97.0	103.9	110.8	95.8	99.9	6.2%
七氯	78.4	75.3	80.6	74.1	78.5	77.9	77.5	3.1%
艾氏剂	62.5	63.0	63.3	64.5	75.1	64.0	65.4	7.3%
三氯杀螨醇	90.2	88.1	92.3	85.3	84.1	84.2	87.4	3.9%
外环氧七氯	87.9	86.6	85.8	86.2	79.7	77.8	84.0	5.0%
环氧七氯	93.6	92.2	86.4	91.7	98.0	92.1	92.3	4.0%
α -氯丹	57.2	60.1	59.2	58.5	58.4	58.8	58.7	1.6%

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)

硫丹 I	85.1	88.0	87.1	85.4	85.9	92.7	87.4	3.2%
o,p'-DDE	83.7	83.7	90.5	96.6	90.5	90.1	89.2	5.5%
γ-氯丹	60.5	63.4	62.6	61.8	62.2	58.3	61.5	3.0%
狄氏剂	91.6	92.2	90.8	96.1	92.6	90.2	92.3	2.3%
p,p'-DDE	83.8	82.2	81.9	82.3	83.5	80.9	82.4	1.3%
o,p'-DDD	85.0	87.6	85.6	86.3	86.4	94.3	87.5	3.9%
异狄氏剂	104.8	117.7	113.0	100.4	99.3	99.2	105.7	7.4%
硫丹 II	91.4	90.8	90.2	87.2	96.7	96.2	92.1	4.0%
o,p'-DDT	71.3	73.1	73.0	72.0	73.5	73.2	72.7	1.2%
异狄氏剂醛	93.6	96.2	92.7	93.9	94.9	104.2	95.9	4.4%
p,p'-DDD	91.8	95.0	95.0	92.8	92.6	91.2	93.1	1.7%
硫丹硫酸酯	98.4	91.3	91.0	98.4	90.8	96.0	94.3	3.9%
p,p'-DDT	87.6	90.7	90.3	88.7	89.5	91.0	89.6	1.5%
异狄氏剂酮	92.7	96.3	93.4	94.1	97.7	102.6	96.1	3.8%
甲氧滴滴涕	114.8	121.7	117.6	116.1	118.7	111.6	116.8	3.0%

5、结论

由表 1 可知，固相萃取-气质法测定水中有机氯农药和氯苯类化合物这一方法加标回收率为 43.0%~116.8%，重复性 RSD 为 1.2%~7.4%。替代物四氯间二甲苯回收率为 67.2%~70.7%。

综上所述，固相萃取-气质法测定水中有机氯农药和氯苯类化合物这一实验中，莱伯泰科 Sepaths UP 全自动固相萃取仪、M64 多通道平行浓缩仪能够高效、稳定地达到实验的要求，可以提供领域范围内的良好应用。

参考文献：

HJ 699-2014 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

撰稿人：王熙

审稿人：LN,JJ,ZN

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)