

解决方案

水中有机氯类农药化合物的测定解决方案

关键词

全自动固相萃取；气相质谱；有机氯农药；氯苯；Fotector Plus；ASPE Ultra 06；Auto Prep 200

介绍

有机氯农药是用于防治植物病、虫害的组成成分中含有有机氯元素的有机化合物。主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。前者如使用最早、应用最广的杀虫剂DDT和六六六，以及杀螨剂三氯杀螨砒、三氯杀螨醇等，杀菌剂五氯硝基苯、百菌清、道丰宁等；后者如作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂等。此外以松节油为原料的蒎烯类杀虫剂、毒杀芬和以萜烯为原料的冰片基氯也属于有机氯农药。

氯苯结构较稳定，生物体内酶难于降解，所以积存在动、植物体内的有机氯农药分子消失缓慢。由于这一特性，它通过生物富集和食物链的作用，环境中的残留农药会进一步得到农集和扩散。通过食物链进入人体的有机氯农药能在肝、肾、心脏等组织中蓄积，特别是由于这类农药脂溶性大，所以在体内脂肪中的积极因素贮更突出。蓄积的残留农药也能通过母乳排出，或转入卵蛋等组织，影响后代。中国于六十年代已开始禁止将DDT、六六六用于蔬菜、茶叶、烟草等作物上。

本文参考HJ 699-2014《水质有机氯农药和六氯苯的测定气相色谱-质谱法》，采用睿科全自动化固相萃取设备对水中有机氯农药和六氯苯类有毒物质进行富集。

1. 仪器与试剂

Raykol Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪；

Raykol ASPE Ultra 06 全自动固相萃取仪；

Raykol Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站；

Raykol Auto AutoEVA-20Plus 全自动平行浓缩仪；

C18 固相萃取柱 (RayCure C18, 500 mg/6 mL, RC-204-16004)；

GC-MS, Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪；

气相色谱柱：HP-5MS 气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)；

甲醇 (HPLC)，二氯甲烷 (HPLC)，乙酸乙酯，超纯水等。

2. 标准溶液的配制

使用 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站可实现标准品的全自动化配置，如可将购买的单一标液 (100 mg/L) 通过工作站的配液模式，配置成浓度为 1 mg/L 的工作中间液，紧接着可通过程序设置，吸取该工作液，配置一条浓度分别为 0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.04 mg/L, 0.10 mg/L, 0.20 mg/L 和 0.40 mg/L 的含有内标的标准工作曲线。

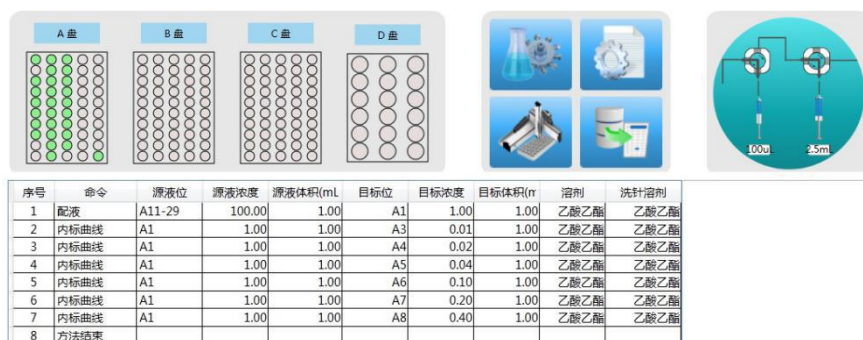


图 1. Auto Prep -200 的液体配置程序

3. 样品前处理

3.1 固相萃取净化条件

全自动固相萃取仪	Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪/ASPE Ultra 06全自动固相萃取仪
固相萃取柱	C18 (RayCure, 500 mg/6 mL)
活化	甲醇
淋洗	纯水
洗脱	乙酸乙酯，二氯甲烷 (色谱纯)

3.2 样品制备与富集

取 500 mL 纯水。加入 10 mL 甲醇，放入超声振荡 10 min (对于加标浓度过大的样品 >50 ng/L, 最后可通过洗瓶提高回收率)。活化：固相萃取小柱分别用乙酸乙酯，甲醇，超纯水各 10 mL，以 5

mL/min 速度活化。上样：以 10 mL/min 速度上样 200 mL 样品。淋洗：10mL 水以 5 mL/min 速度淋洗柱子。吹干：调节氮气压力为 10 psi，时间为 26 min (根据各品牌小柱规格不同，更改氮吹时间，吹干小柱中残留的水分)。洗脱：分别用 10 mL 乙酸乙酯分两步以 1 mL/min 速度洗脱，两步洗脱均加入暂停步骤，进行适当浸泡，提高洗脱效果，详细步骤见图-2。

加入 5 mL 乙酸乙酯进行样品瓶壁润洗，合并润洗液和洗脱液，加入无水硫酸钠进行干燥后，采用 AutoEVA-20Plus 全自动平行浓缩仪，于 35℃，3 psi 条件下约缓慢氮吹浓缩至低于 1mL，不可少于 0.5 mL，加入内标后，用乙酸乙酯定容成 1 mL，进行 GC/MS 检测。

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	清洗样品通道	CH3OH		40	2	1.2
2	活化	乙酸乙酯	废液2	5	6	1.8
3	活化	CH3OH	废液2	2	6	3.5
4	活化	H2O	废液1	2	8	4.5
5	大体积上样		废液1	10	520	78.3
6	气推		废液1	20	10	1.3
7	吹干					26
8	清洗注射泵	CH3OH		40	2	0.4
9	清洗注射泵	乙酸乙酯		40	2	0.5
10	清洗注射泵	乙酸乙酯		40	2	0.5
11	洗脱	乙酸乙酯	收集	1	5	5.6
12	暂停					20
13	洗脱	乙酸乙酯	收集	1	5	5.6
14	暂停					20
15	气推		收集	20	10	1.3
16	结束					
17						

图 2. Fotector Plus 水中有机氯固相萃取方法

4. 气相色谱-质谱联用仪条件

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析, 选择离子见表-1。GC-MS 检测条件: 进样口温度 280 °C, 不分流进样, 进样量 1.0 μL; 载气为高纯 He 气, 恒压模式,; 电子轰击电离源 (EI), 离子源温度 230 °C, 接口 (传

输线) 温度 280 °C, 质量分析器温度 150 °C, 溶剂延迟时间 3 min。

GC 程序升温程序: 初始温度 70 °C, 保持 2 min; 以 25 °C/min 速度升温至 150 °C; 以 3 °C/min 速度升温至 200 °C; 以 8 °C/min 速度升温至 280 °C 保持 2 min。

表 1. 氯苯和有机氯的定量离子和定性离子

序号	化合物名称	保留时间	目标离子	辅助离子
1	1, 2, 4-三氯苯	5.23	180	145、74
2	1, 2, 3-三氯苯	5.51	180	145、109
3	1, 2, 4, 5-四氯苯	6.51	216	179、74
4	1, 2, 3, 5-四氯苯	6.52	216	179、74
5	1, 2, 3, 4-四氯苯	7.00	216	108
6	alfa-六六六	11.77	284	142
7	六氯苯	12.05	181	219、109
8	beta-六六六	13.1	181	111
9	gamma-六六六	14.2	181	109
10	七氯	16.37	100	272、65、109
11	艾氏剂	18.07	66	91、79、220
12	环氧七氯	20.26	81	183、217、353
13	o, p' -DDE	23.31	246	318
14	p, p' -DDE	23.37	246	318、176
15	狄氏剂	23.46	79	81
16	异狄氏剂	25.45	81	67
17	p, p' -DDD	25.36	235	165
18	o, p' -DDT	25.44	235	165、199

19	p, p' -DDT	26.69	235	165
----	------------	-------	-----	-----

4.1 色谱图

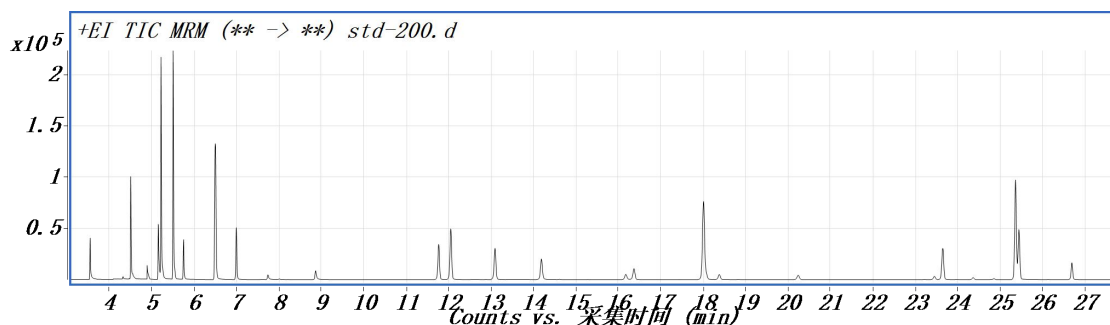


图 3. 有机氯的色谱图 (200 ug/L)

5. 方法可行性验证

(200 mL) 中加入上述含有机氯类物质 (1 mg/L, 20 μ L) 进行加标回收验证 (n=3)。氯苯类的加标回收率为 78%~107%，相对标准偏差 (n=3) 为 2%~7%；

表 2. 氯苯和有机氯的定量离子和定性离子

序号	化合物名称	回收率 (%)				
		R1	R2	R3	平均值 (%)	RSD (%)
1	1, 2, 4-三氯苯	42.09	49.44	47.61	46.38	8.25
2	1, 2, 3-三氯苯	50.42	58.07	59.41	55.97	8.67
3	1, 2, 4, 5-四氯苯	47.80	55.89	46.96	50.22	9.82
4	1, 2, 3, 5-四氯苯	47.77	55.86	56.94	53.52	9.36
5	1, 2, 3, 4-四氯苯	58.18	65.41	59.17	60.92	6.43
6	alpha-六六六	84.16	99.40	91.62	91.73	8.31
7	六氯苯	48.24	54.10	49.56	50.63	6.07
8	beta-六六六	85.66	100.11	90.18	91.98	8.04
9	gamma-六六六	94.43	109.74	101.28	101.81	7.53
10	七氯	67.94	75.64	72.51	72.03	5.37
11	艾氏剂	46.70	55.53	47.86	50.03	9.60
12	环氧七氯	88.46	101.23	96.56	95.42	6.77
13	o, p' -DDE	90.40	102.45	99.06	97.30	6.39
14	p, p' -DDE	87.30	86.20	82.09	85.20	3.22
15	狄氏剂	88.46	78.35	83.06	83.29	6.08
16	异狄氏剂	85.28	81.22	84.51	83.67	2.58
17	p, p' -DDD	87.26	80.44	83.04	83.58	4.12
18	o, p' -DDT	81.45	80.92	83.89	82.09	1.93
19	p, p' -DDT	80.83	88.22	87.97	85.67	4.90

6. 结果与讨论

6.1 氯苯类物质易在氮吹浓缩过程中损失，故应控制氮吹气流，且不可将洗脱液浓缩低于 1 mL，否则易导致回收率降低。

6.2 对于含氯数高的化合物，由于其水溶性非常差，在进行高浓度加标实验 (c>50 ng/L) 易在样品瓶壁上吸附，在全自动固相萃取仪将水样抽干后，5 mL 乙酸乙酯清洗瓶壁，浓缩后进行同样样品

分析，其吸附量可在 0~52.05%，即表明瓶壁吸附对回收率有较大影响。

6.3 当样品浓度高于 100 ng/L 时，在水样抽干后，在 ASPE Ultra 06 全自动固相萃取仪仪器上采取的解决方案是设定自动洗瓶功能，在水样制备时，设定上样体积略大于 1 L，以确保水样能够完全被抽干，在样品瓶中加入适量的有机溶剂，通过样品泵输入样品收集管中，再进行干燥、浓缩、定容，GC-MS 检测。若为 Fotector Plus 仪器需要进行手动洗瓶，进而提高回收率。

7. 解决方案的优势

睿科 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站可实现标准品的全自动化配制，协助实验员轻松地配制混合标准工作曲线。

Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪能同步进行 6 个样品处理，自动连续处理 60 个样品，从活化、上样、淋洗到洗脱等多种基础命令全部实现自动化，大大提高了仪器精度和可靠性，保证了回收率。

AutoEVA-20Plus 全自动平行浓缩仪可自动完成对小体积样品的快速，平行浓缩。



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

自动化样品前处理解决方案领先供应商

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2020 年 5 月版