

采用气相色谱-质谱联用仪分析水质中 有机氯农药和氯苯类化合物

李鑫, 刘鑫顺

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信GCMS 1000按照HJ 699-2014方法对水样进行加标回收实验。实验结果表明, 在20 $\mu\text{g/L}$ -1000 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 R^2 均大于0.995, 精密度为1.26%-14.12%, 水样加标回收率为74.3%-113.9%, 方法检出限在0.008 $\mu\text{g/L}$ -0.053 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 均满足HJ 699-2014标准要求。

关键词: 水 有机氯 农药氯苯类化合物

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。在水质检测中的氯苯类化合物通常有: 一氯苯、二氯苯、三氯苯、四氯苯和六氯苯等, 这些化合物化学性质稳定, 不易溶于水, 易溶于有机溶剂中, 有强烈的气味, 在人体内有蓄积作用。

本文参考 HJ 699-2014, 使用气相色谱-质谱联用仪检测水质中的有机氯农药和氯苯类化合物, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足水质中有机氯农药和氯苯类化合物检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

准确量取 100mL 水样, 置于分液漏斗中, 加入适量的替代物标准溶液, 混匀。加入 10g 氯化钠, 震荡至完全溶解后, 加入 15mL 正己烷萃取 15 分钟, 静置 15 分钟分层, 分离有机相, 再加入 15mL 正己烷重复萃取一次, 合并萃取液经无水硫酸钠干燥, 置于真空平行浓缩仪浓缩至 0.5mL 左右, 加入 5mL 正己烷继续浓缩至 0.5mL 左右。加入适量内标并用正己烷定容至 1mL。混匀后转移至样品瓶中, 待测。

1.2 仪器条件

表 1 仪器方法参数

模 块	参 数	值
色 谱	进样口温度	250° C
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-17ms (30m×0.25mm×0.15μm)
	升温程序	起始温度80° C，保持1min，以10° C/min升至100° C，再以15° C/min升至250° C，再以5° C/min升至300° C
	载气	氦气
质 谱	柱流量	1mL/min 恒流模式
	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	300° C
	接口温度	300° C
	检测器电压	-1680V
	质量采集范围	45-550amu
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	3min
	采集模式	选择离子

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过进样1 μ L 50mg/mL十氟三苯基磷（DFTPP）的正己烷溶液，得到DFTPP质谱图，对其进行离子丰度评价。评价结果如图1，DFTPP各离子丰度比均符合HJ 699-2014标准要求。

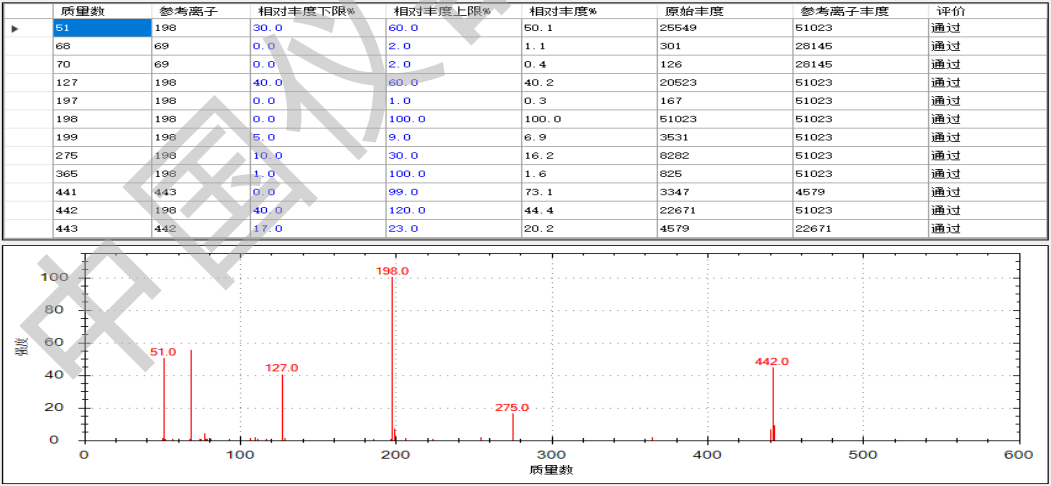


图 1 DFTPP 性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，目标化合物和替代物（SS）加标浓度均为1000 μ g/L，内标（IS）加标浓度为200 μ g/L。各目标物、替代物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表 2。

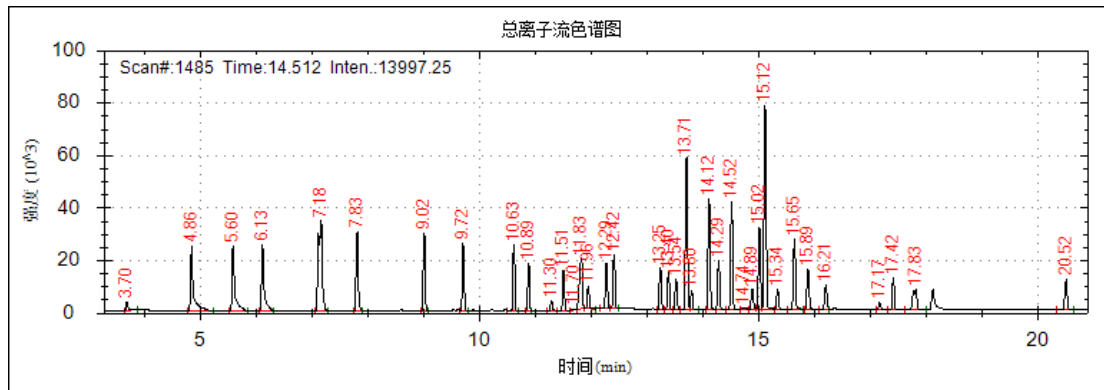


图 2 HJ 699-2014 水样加标实验总离子流图 (1000 $\mu\text{g/L}$)

表 2 目标物、替代物 (SS) 和内标 (IS) 的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	氘代 1,4-二氯苯 (IS)	877-09-8	3.70	150.0	115.1
2	1,3,5-三氯苯	108-70-3	4.86	180.0	74.1,145.1
3	1,2,4-三氯苯	120-82-1	5.60	180.0	145.0,74.1
4	1,2,3-三氯苯	87-61-6	6.13	180.0	145.0,109.1
5	1,2,4,5-四氯苯	95-94-3	7.14	215.9	179.0,74.1
6	1,2,3,5-四氯苯	634-90-2	7.18	215.9	179.0,74.1
7	1,2,3,4-四氯苯	634-66-2	7.83	215.9	108.1
8	五氯苯	608-93-5	9.02	249.9	108.0
9	四氯间二甲苯 (SS)	3855-82-1	9.72	207.0	244.0,136.1
10	六氯苯	118-74-1	10.63	283.8	142.0
11	甲体六六六	319-84-6	10.89	181.0	219.0,109.0
12	五氯硝基苯	82-68-8	11.30	236.9	213.9,142.0
13	乙体六六六	319-85-7	11.51	181.0	109.0
14	氘代菲 (IS)	1517-22-2	11.80	188.2	80.1
15	丙体六六六	319-86-8	11.83	181.1	111.0
16	七氯	76-44-8	11.96	100.0	271.8,65.1
17	丁体六六六	58-89-9	12.29	181.0	219.8
18	艾氏剂	309-00-2	12.42	66.1	91.1,79.0
19	环氧七氯	1024-57-3	13.25	81.1	352.9,217.0
20	外环氧七氯	28044-83-9	13.40	81.1	183.0,217.0
21	γ -氯丹	5103-74-2	13.54	374.9	236.9
22	o,p'-DDE	3424-82-6	13.71	246.0	318.0
23	α -氯丹	5103-71-9	13.73	374.9	236.9
24	硫丹 1	959-98-8	13.80	240.9	195.1
25	p,p'-DDE	72-55-9	14.12	246.1	318.0
26	狄氏剂	60-57-1	14.29	79.1	81.1
27	o,p'-DDD	53-19-0	14.52	235.1	165.1
28	异狄氏剂	72-20-8	14.89	81.1	67.1
29	p,p'-DDD	72-54-8	15.02	235.0	165.2

30	o,p-DDT	789-02-6	15.12	235.1	165.1
31	硫丹 2	33213-65-9	15.34	194.9	236.9,159.0
32	p,p'-DDT	50-29-3	15.65	235.1	165.0
33	异狄氏剂醛	7421-93-4	15.89	67.0	250.0,345.0
34	硫丹硫酸酯	1031-07-8	16.21	271.8	386.9
35	三氯杀螨醇	115-32-2	17.17	139.0	251.0,141.0
36	甲氧滴滴涕	72-43-5	17.42	227.2	113.4
37	异狄氏剂酮	53494-70-5	17.82	67.1	317.1
38	氘代蒎（IS）	1719-03-5	17.83	240.3	120.1
39	十氯联苯（SS）	2051-24-3	20.52	497.7	214.1

2.3 标准曲线

使用正己烷分别配制目标物和替代物浓度为 20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L、1000 μg/L，内标浓度为 200 μg/L 的混合标准曲线溶液进行分析。34 种目标物和 2 种替代物的线性相关系数 R² 均大于 0.995，详见表 3，均满足标准的要求。

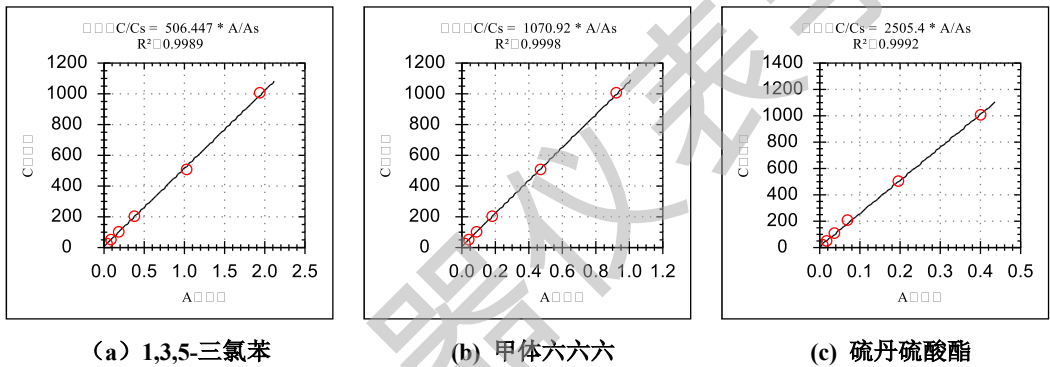


图 3 三种代表性物质标准曲线图：(a) 1,3,5-三氯苯；(b) 甲体六六六；(c) 硫丹硫酸酯

表 3 34 种目标物和 2 种替代物的标准曲线线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R ²	序号	化合物	线性相关系数 R ²
1	1,3,5-三氯苯	0.9989	19	γ-氯丹	0.9994
2	1,2,4-三氯苯	0.9990	20	o,p'-DDE	0.9995
3	1,2,3-三氯苯	0.9992	21	α-氯丹	0.9997
4	1,2,4,5-四氯苯	0.9993	22	硫丹 1	0.9997
5	1,2,3,5-四氯苯	0.9981	23	p,p'-DDE	0.9987
6	1,2,3,4-四氯苯	0.9993	24	狄氏剂	0.9997
7	五氯苯	0.9984	25	o,p-DDD	0.9998
8	四氯间二甲苯（SS）	0.9993	26	异狄氏剂	0.9981
9	六氯苯	0.9986	27	p,p'-DDD	0.9990
10	甲体六六六	0.9998	28	o,p-DDT	0.9996
11	五氯硝基苯	0.9997	29	硫丹 2	0.9987
12	乙体六六六	0.9997	30	p,p'-DDT	0.9994
13	丙体六六六	0.9982	31	异狄氏剂醛	0.9995
14	七氯	0.9997	32	硫丹硫酸酯	0.9992
15	丁体六六六	0.9997	33	三氯杀螨醇	0.9981

16	艾氏剂	0.9989	34	甲氧滴滴涕	0.9988
17	环氧七氯	0.9995	35	异狄氏剂酮	0.9989
18	外环氧七氯	0.9996	36	十氯联苯(SS)	0.9997

2.4 水样加标回收实验

1) 精密度

分别对水样进行加标浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、1000 $\mu\text{g/L}$ 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的目标物的相对标准偏差 (RSD) 在 1.80%-14.12%范围内，浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 时，RSD 分别在 2.14%-12.58%和 1.26%-5.68%范围内，实验结果符合标准中实验室相对标准偏差 0.04%-17.00%。

表 4 34 种目标物和 2 种替代物水样加标精密度

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)			序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		
		50	200	1000			50	200	1000
1	1,3,5-三氯苯	4.26%	4.42%	2.21%	19	γ -氯丹	4.33%	3.42%	1.84%
2	1,2,4-三氯苯	5.06%	4.92%	2.59%	20	o,p'-DDE	3.03%	3.62%	1.32%
3	1,2,3-三氯苯	3.32%	2.14%	1.44%	21	α -氯丹	2.96%	4.08%	1.89%
4	1,2,4,5-四氯苯	4.71%	3.06%	2.66%	22	硫丹 1	5.53%	4.10%	1.53%
5	1,2,3,5-四氯苯	8.74%	7.50%	2.85%	23	p,p'-DDE	1.80%	2.81%	1.50%
6	1,2,3,4-四氯苯	6.86%	4.39%	2.20%	24	狄氏剂	7.60%	9.40%	5.32%
7	五氯苯	2.37%	3.82%	1.72%	25	o,p'-DDD	5.20%	4.10%	5.09%
8	四氯间二甲苯(SS)	4.56%	4.19%	1.26%	26	异狄氏剂	6.74%	4.30%	5.09%
9	六氯苯	3.59%	3.77%	2.04%	27	p,p'-DDD	5.19%	4.99%	4.65%
10	甲体六六六	4.27%	4.07%	1.77%	28	o,p'-DDT	9.47%	7.36%	4.05%
11	五氯硝基苯	6.02%	4.61%	1.86%	29	硫丹 2	7.67%	5.38%	4.23%
12	乙体六六六	1.80%	2.58%	1.55%	30	p,p'-DDT	10.93%	4.48%	3.67%
13	丙体六六六	4.95%	4.58%	2.36%	31	异狄氏剂醛	11.97%	8.12%	4.47%
14	七氯	8.16%	4.94%	1.63%	32	硫丹硫酸酯	14.12%	5.93%	4.03%
15	丁体六六六	7.96%	4.68%	1.73%	33	三氯杀螨醇	8.44%	9.57%	5.68%
16	艾氏剂	5.15%	4.51%	1.94%	34	甲氧滴滴涕	11.59%	7.40%	3.28%
17	环氧七氯	5.92%	5.15%	1.91%	35	异狄氏剂酮	12.96%	12.58%	3.47%
18	外环氧七氯	5.16%	3.60%	1.84%	36	十氯联苯(SS)	10.14%	10.71%	2.11%

2) 准确度

分析 100mL 水样加标 (浓度分别为 50 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、1000 $\mu\text{g/L}$)，对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 5。加标浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 水样基质的回收率分别为 76.3%-112.5%、74.3%-113.9%、74.7%-113.5%，均符合标准中加标回收率

范围 73.6%-116.0%。

表 5 34 种目标物和 2 种替代物水样加标回收率

序号	化合物	加标浓度 (μ g/L)			序号	化合物	加标浓度 (μ g/L)		
		50	200	1000			50	200	1000
1	1,3,5-三氯苯	78.0%	74.3%	75.2%	19	γ -氯丹	96.3%	95.8%	99.5%
2	1,2,4-三氯苯	82.6%	75.4%	74.7%	20	o,p'-DDE	92.0%	92.0%	97.1%
3	1,2,3-三氯苯	79.8%	85.5%	75.5%	21	α -氯丹	90.2%	93.7%	99.2%
4	1,2,4,5-四氯苯	82.4%	83.2%	91.3%	22	硫丹 1	91.0%	87.5%	88.3%
5	1,2,3,5-四氯苯	79.5%	82.9%	85.5%	23	p,p'-DDE	92.0%	91.9%	95.3%
6	1,2,3,4-四氯苯	80.6%	83.9%	80.7%	24	狄氏剂	111.7%	102.8%	113.5%
7	五氯苯	79.4%	83.3%	85.4%	25	o,p-DDD	92.5%	102.3%	106.7%
8	四氯间二甲苯 (SS)	86.0%	85.4%	88.0%	26	异狄氏剂	96.4%	101.2%	107.7%
9	六氯苯	88.6%	88.6%	87.1%	27	p,p'-DDD	86.4%	101.9%	110.6%
10	甲体六六六	107.1%	108.7%	95.5%	28	o,p-DDT	83.1%	89.9%	94.1%
11	五氯硝基苯	85.8%	108.1%	99.4%	29	硫丹 2	96.3%	78.7%	80.9%
12	乙体六六六	102.7%	105.5%	85.9%	30	p,p'-DDT	112.5%	113.9%	112.8%
13	丙体六六六	98.0%	103.0%	90.7%	31	异狄氏剂 醛	92.1%	87.9%	101.4%
14	七氯	87.9%	99.8%	107.2%	32	硫丹硫酸 酯	83.3%	80.6%	84.8%
15	丁体六六六	101.8%	112.8%	93.6%	33	三氯杀螨 醇	88.4%	97.8%	81.9%
16	艾氏剂	87.9%	83.1%	88.4%	34	甲氧滴滴 涕	99.0%	113.7%	108.9%
17	环氧七氯	76.3%	91.8%	103.4%	35	异狄氏剂 酮	90.1%	79.2%	102.8%
18	外环氧七氯	81.0%	75.4%	107.2%	36	十氯联苯 (SS)	88.7%	83.2%	93.2%

3) 检出限

方法 HJ 699 建议对 100mL 水样进行提取，并浓缩到 1mL 正己烷溶液中。计算的仪器检出限 (20 μ g/L) 可转换为方法检出限 (0.2 μ g/L, 100mL 样品)。从下表 6 可知，方法检出限范围 0.008 μ g/L-0.053 μ g/L，全部物质检出限均符合 HJ 699-2014 标准要求的 0.025 μ g/L-0.060 μ g/L。

表 6 34 种目标物的方法检出限与标准检出限

序号	化合物	方法检出 限 (μ g/L)	标准要求 方法检出 限 (μ g/L)	序号	化合物	方法检 出限 (μ g/L)	标准要求 方法检出 限 (μ g/L)
1	1,3,5-三氯 苯	0.026	0.037	18	γ -氯丹	0.009	0.044

2	1,2,4-三氯苯	0.015	0.038	19	o,p'-DDE	0.016	0.046
3	1,2,3-三氯苯	0.008	0.046	20	α -氯丹	0.013	0.055
4	1,2,4,5-四氯苯	0.008	0.038	21	硫丹 1	0.018	0.032
5	1,2,3,5-四氯苯	0.014	0.038	22	p,p'-DDE	0.016	0.036
6	1,2,3,4-四氯苯	0.012	0.038	23	狄氏剂	0.020	0.043
7	五氯苯	0.010	0.043	24	o,p-DDD	0.033	0.038
8	六氯苯	0.016	0.043	25	异狄氏剂	0.033	0.046
9	甲体六六六	0.025	0.056	26	p,p'-DDD	0.034	0.048
10	五氯硝基苯	0.035	0.036	27	o,p-DDT	0.028	0.031
11	乙体六六六	0.032	0.037	28	硫丹 2	0.037	0.044
12	丙体六六六	0.016	0.025	29	p,p'-DDT	0.027	0.043
13	七氯	0.024	0.042	30	异狄氏剂醛	0.047	0.051
14	丁体六六六	0.026	0.060	31	硫丹硫酸酯	0.033	0.043
15	艾氏剂	0.035	0.035	32	三氯杀螨醇	0.021	0.031
16	环氧七氯	0.020	0.031	33	甲氧滴滴涕	0.022	0.039
17	外环氧七氯	0.053	0.053	34	异狄氏剂酮	0.038	0.046

2.5 结论

本文依据标准 HJ 699-2014，采用禾信 GCMS 1000 分析了水样中有机氯农药和氯苯类农药。结果显示：34 种有机氯农药和氯苯类农药以及 2 种替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，符合标准要求；加标精密度 RSD 在 1.26%-14.12% 范围，符合标准中实验室间相对标准偏差 0.04%-17.00%；水样加标回收率在 74.3%-113.9% 范围，符合标准中水样加标回收率（73.6%-116.0%）。目标物方法检出限在 $0.008 \mu\text{g/L}$ - $0.053 \mu\text{g/L}$ 范围内，显著优于 HJ 699-2014 标准要求的 $0.025 \mu\text{g/L}$ - $0.060 \mu\text{g/L}$ 。上述结果表明禾信 GCMS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 HJ 699-2014 标准要求。

参考文献

[1] 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