

程序升温—电子捕获气相色谱法测定地下水中有有机氯农药

宋淑玲¹, 饶 竹¹, 胡蔻蔻²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国矿业大学地球科学与测绘学院, 北京 100083)

摘要 对程序升温—电子捕获气相色谱进样温度、进样压力和分流程序进行优化, 建立地下水中有有机氯农药高灵敏度检测方法。与传统的分流/不分流分析方法相比, 该方法将进样体积由 1 μL 增加到 30 μL , 仪器检测限由 2.0 ng/L 降低到 0.1 ng/L。同时减少样品取样量和有机溶剂用量, 缩短样品前处理时间, 提高分析效率, 节省分析成本, 有利于全国地下水大批量地质调查样品的分析工作。

关键词 程序升温—电子捕获气相色谱法 有机氯农药 地下水

中图分类号 X832 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2010)02-0074-03

Determination of organochlorine pesticides in groundwater by PTV-GC-ECD

SONG Shu-ling¹, RAO Zhu¹, HU Kou-kou²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract : Based on the optimization of parameters (injection temperature, injection pressure, and inlet splitter program) of the programmed temperature vaporizer-gas chromatography-electron capture detector (PTV-GC-ECD), a high-sensitivity analysis method for organochlorine pesticides in groundwater was developed. In comparison with the conventional inlet/non-inlet splitter method, the injection volume of the sample was increased from 1 μL to 30 μL , and the detection limit was decreased from 2.0 ng/L to 0.1 ng/L. The amount of the sample, dosage of organic solvent, and time of pretreatment were reduced. The analysis efficiency increased, and the cost was also reduced. The method is suitable for the analysis of a large amount of groundwater samples.

Key words : PTV-GC-ECD; organochlorine pesticides; underground water

为了更好地保护和利用地下水资源, 我国正在开展全国地下水水质调查和污染评价工作。其中六六六、滴滴涕、六氯苯等 9 种有机氯农药是必测指标。这些有机氯农药在地下水中的浓度接近痕量和超痕量水平, 而当前普遍采用的是 GC-ECD (gas chromatography-electron capture detector) 或 GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry) 毛细管色谱柱 1 μL 不分流进样分析方法^[1-2]。这种常规分析方法由于进样体积小、灵敏度有限, 因此必须通过增大取样体积或浓缩倍数来满足分析灵敏度的要求。它的缺点是分析方法灵敏度有限、样品前处理时间长, 不适合

大批量样品的分析; 有机试剂用量大, 分析成本高、容易造成二次污染。此外, 全国地下水水质调查工作, 通常在短期内集中采集大量样品、且样品保存期短 (从采样到样品前处理时间必须控制在 7 d 以内)。因此, 急需建立快速、灵敏的分析方法以满足大规模地质调查样品快速、灵敏和成批检测的需要。

PTV (program temperature vaporizer) 进样新技术可以实现进样溶剂和待测物的分步汽化。它通常与大体积进样 (large volume injection, LVI) 装置连用^[3-6], 以增大样品进样体积 (最大可达 1 000 μL), 提高各种待测物分析灵敏度, 降低检测限。但 PTV-LVI 需要

特殊的 LVI 装置,因此方法的开发和使用受到一定的限制。本方法充分利用 PTV 进样技术程序升温、分步汽化溶剂和待测物的特点,适当增大样品进样体积,提高地下水中 9 种有机氯农药分析灵敏度。与常规的分流/不分流(S/SL)分析方法相比,该法能够节省样品前处理时间,减少有机溶剂用量和有机溶剂造成的二次污染。这将大大提高地下水中有有机氯农药检测速度,有利于快速、高灵敏的检测技术在全国地质行业内推广使用,因此有较高的应用价值。

1 试剂和仪器

1.1 试剂

试剂 正己烷、色谱纯级,购自美国 Tedia 试剂公司 无水 Na₂SO₄ 和 NaCl(650℃烘 4 h),分析纯,购自北京化学试剂公司。

标准品溶液 9 种有机氯标准品溶液均购自国家计量院标准物质研究中心。

替代物标准 2,4,5,6-四氯间二甲苯和二丁基氯蒽酸酯混标,质量浓度 2000 μg/mL,购自 SUPELCO 公司。

衬管填料:购自 Restek 公司的惰化石英棉(deactivated wool,cat. # 24324)和惰化熔融石英玻璃砂(deactivated fused silica beads,60 ~ 80 网眼,cat. # 20791)。

1.2 仪器

气相色谱仪:岛津 2010,配备 PTV 进样口和 AOC-20i 自动进样器;ECD 检测器和数据处理工作站。

色谱柱:RTX-CLPesticides II,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm;RTX-CLPesticide,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 或 Varian VF-1701,30 m × 0.53 mm × 0.25 μm 毛细管柱 载气 N₂,99.999%。

衬管:1.6 mm(内径) × 4.0 mm(外径) × 95 mm(长),距底部 1/3 处填有适量的石英棉或石英玻璃砂。

2 实验方法

2.1 样品的前处理

样品处理采用液-液萃取 量取样品 500 mL 于 1 L 分液漏斗中。向样品中加入 15 g NaCl,用力振摇,让 NaCl 完全溶于水。分别用 30 mL、10 mL、10 mL 的正己烷液-液萃取水中的有机氯农药,收集、合并 3 次提取液。将提取液用无水 Na₂SO₄ 除水、旋转蒸发后定容到 1.0 mL 进行分析。

2.2 样品的 PTV-ECD-GC 分析方法

对 PTV 进样参数进行优化,各待测物得到了充

分分离,不同内径色谱柱最佳的仪器参数见表 1。

表 1 PTV-GC-ECD 分析方法参数

进样口温度程序	50℃(保持 0.5 min) 以 200℃/min 升至 250℃(保持 15 min)
进样口压力程序	10 psi(保持 0.2 min) 以 psi/min 升至 12 psi(保持 25 min) ^a 6 psi(保持 0.5 min) 以 2 psi/min 升至 10 psi(保持 25 min) ^b 3 psi(保持 0.5 min) 以 2 psi/min 升至 6 psi(保持 25 min) ^c
进样口分流程序	0 min(50); 0.08 min(10) 0.2 min(0); 2.5 min(20)
色谱柱温度程序	50℃(保持 0.5 min) 以 15℃/min 升至 200 min(保持 2 min) 以 8℃/min 升至 300℃(保持 8 min)
进样体积和速度	30 μL,高速进样

注 ^a,^b,^c 分别表示内径为 0.25 mm,0.32 mm 和 0.53 mm 的色谱柱。psi 压力单位,1 psi = 6.9 kPa。

用表 1 中描述的分析方法测定最低检测限和分析标准溶液、确定方法中各待测物的线性范围、线性方程和相关系数,见表 2。

表 2 各种待测物的线性方程和线性系数

化合物	线性方程	线性相关系数(<i>R</i> ²)	熔点/℃	饱和蒸汽压/kPa
六氯苯	<i>Y</i> = 65 350.12 <i>X</i> + 3 248.637	0.999	226	1.45 × 10 ⁻⁴
α-六六六	<i>Y</i> = 58 201.42 <i>X</i> - 13 263.59	0.994	159 ~ 160	3.3 × 10 ⁻⁶
γ-六六六	<i>Y</i> = 49 391.18 <i>X</i> - 7 754.018	0.997	112 ~ 113	2.1 × 10 ⁻⁵
β-六六六	<i>Y</i> = 25 453.17 <i>X</i> - 416.2229	0.999	314 ~ 315	3.7 × 10 ⁻⁷
δ-六六六	<i>Y</i> = 39 652.61 <i>X</i> + 22 533.54	0.996	138 ~ 139	2.3 × 10 ⁻⁶
p,p'-DDE	<i>Y</i> = 32 693.55 <i>X</i> - 2 619.306	0.998	87 ~ 90	6.5 × 10 ⁻⁶
o,p'-DDT	<i>Y</i> = 23 102.24 <i>X</i> - 1 570.749	0.998	107 ~ 111	2.53 × 10 ⁻⁸
p,p'-DDD	<i>Y</i> = 24 509.74 <i>X</i> - 2 070.654	0.998	109 ~ 111	1.02 × 10 ⁻⁶
p,p'-DDT	<i>Y</i> = 23 716.01 <i>X</i> - 2 992.053	0.997	107 ~ 111	2.53 × 10 ⁻⁸

3 结果讨论

3.1 PTV 进样温度程序的优化

PTV 典型的温度程序包括进样温度、溶剂汽化温度、待测物传送温度和吹扫温度,并且温度是从低到高。但由于进样溶剂正己烷的沸点较低(69℃),待测物沸点普遍较高,因此方法将进样温度和溶剂汽化温度,以及样品传送温度和吹扫温度合二为一。

实验中选择了 40℃、50℃、60℃、70℃和 80℃为进样温度,样品传送温度为 250℃。结果表明,当进样温度为 50℃时待测物的响应值最高,随后温度越高,轻组分待测物损失越大,响应值越低。其中当进样温度高于正己烷沸点(例如 70℃和 80℃)时这种现象最明显。这是由于进样温度高于溶剂沸点时,进样过程中溶剂被快速气化、分流,这时会携带较高饱和蒸汽压即容易气化的待测物同时气化、分流,从而造成损失。例如图 1 是进样温度分别为 50℃和 70℃时得到的色谱图。从图中可以看出,70℃进样时六氯苯、α-六六六,γ-六六六和 δ-六六六的响应值

明显低于 50℃ 进样时的响应值,而 β -六六六的响应值变化很小。这是由于 β -六六六的具有较高的熔点和较低的饱和蒸气压,见表 2。

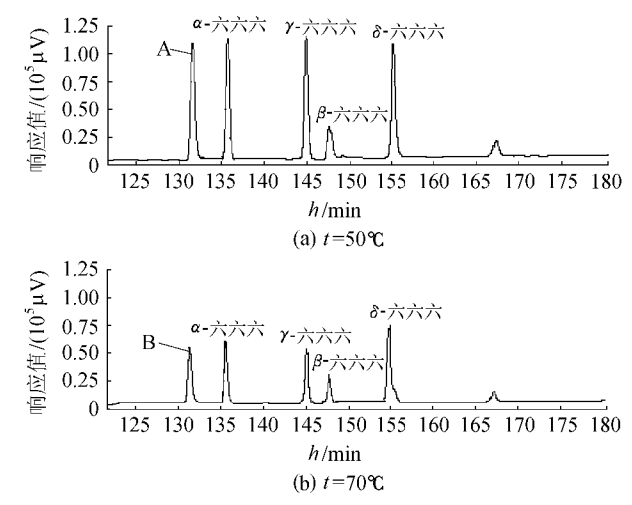


图 1 进样温度对待测物响应值的影响

3.2 色谱柱内径对压力程序的影响

采用常规的 S/SL 进样方式时,通常使用 3 种内径的毛细管色谱柱: 0.25 mm, 0.32 mm 和 0.53 mm。不同口径的色谱柱有不同的优缺点。当色谱柱长度和内膜厚度相同时,口径越小,载气的传质阻力越大,待测物的保留时间越大,分析时间越长;但当柱流量相同时,口径越小,柱头压越大。

采用 PTV 进样时,分流比和柱头压力的程序变化较大。因此必须测试不同内径的色谱柱与 PTV 进样方式的匹配情况,以达到既满足分析要求,又能节省载气和减小柱头压力、延长色谱柱使用寿命的目的。实验结果表明:不同内径的色谱柱对柱头压要求不同,内径越小要求柱头压越大。由于进样时分流阀处于开放状态,因此进样压力大,进样时轻组分待测物如六氯苯等容易被吹走、分流而损失。压力小时,待测物不能快速汽化并进入色谱柱,待测物色谱峰容易变宽、甚至出现双峰现象。表 1 中给出了不同内径色谱柱最佳的压力程序。但对于 0.53 mm 内径的色谱柱,由于内径过大,色谱柱内载气流量大,这样一方面柱流失严重,另一方面载气消耗量较大。此外,由于色谱柱孔径较大,分析过程中瞬间的压力增强会造成微粒石英砂(衬管中填料,吸附待测物使待测物和溶剂分步汽化)进入色谱柱,从而造成色谱柱的堵塞。因此建议使用细径色谱柱。

3.3 方法的确证

按照样品的处理方法,分别进行了 $\rho = 0.2 \text{ ng/L}$, 0.5 ng/L 和 1.0 ng/L 3 个浓度水平的添加回收率实验,每个浓度重复 4 次。样品分别用 $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ 和 $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ 色谱柱按照表 1 中的分析条件进行分析。结果表明:各种待测

物的回收率均不小于 70%,标准偏差不大于 18%,方法有很好的准确度和精密度。此外,将 8 个地下水样品分别用地下水有机氯农药分析的样品处理方法^[1]和 PTV 方法处理进行了对比。结果证明:采用 PTV 方法进样,由于取样量由 1 000 mL 减少到 500 mL,所以减少了有机溶剂用量、样品浓缩倍数和样品前处理时间,从而减少了替代物 2,4,5,6-四氯间二甲苯的损失,将回收率最低控制限从 60% 提高到 70%,提高了该法的质量控制水平。

4 结 论

与常规的地下水有机氯农药分析方法相比,PTV-GC-ECD 分析方法准确度和精密度满足地下水有机氯农药分析的要求。同时该方法有如下优点:①通过增加进样体积显著地提高了分析方法的灵敏度;②减少了样品用量,有利于全国地下水样品的采集和运输;③减少了有机溶剂用量,节约了成本、减少了有机溶剂对分析人员和环境的伤害;④减少了提取液的富集倍数,缩短了样品前处理时间,提高了工作效率,更有利于大批量地下水样品的分析。

参考文献:

[1] 李松,饶竹,宋淑玲.全国地下水调查中 12 种半挥发性必测组分的测定[J].岩矿测试,2008,27(2):91-94.
[2] ZAIYIYAH S, YAAKOB BIN C M, NAZINMAH SHEIKH A H, et al. Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using solid phase extraction clean-up cartridges[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1127: 254-261.
[3] NAKAMURA S, 程雪梅.应用气相色谱-质谱大体积进样负化学电离法测定河水中的有机氯农药[J].热带农业工程, 2002, 4: 30-36.
[4] TESKE J, EFER J, ENGEWALD W. Large-volume PTV injection: comparison of direct water injection and in-vial extraction for GC analysis of triazines[J]. Chromatographia, 1998, 47: 35-41.
[5] TESKE J. Method for and application of large volume injection in capillary gas chromatography[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21: 584-593.
[6] YUSÀ V, QUINTAS G, PARDO O, PASTOR A, et al. Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta, 2006, 69: 507-518.

(收稿日期 2008-10-21 编辑 徐 娟)