

GCMS 法测定水中有机氯农药和氯苯类化合物含量

GCMS-595

摘要：本方法使用岛津 GCMS-QP2050 建立了水中有机氯农药和氯苯类化合物的测定方法。水样经过液液萃取并浓缩后进入气相色谱进行分离，质谱检测。结果显示：在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液，连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD% 为 0.83~7.26%，精密度良好。加标实验中，加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ ，各组分回收率在 80.35~119.17% 之间。本方法使用内标法定量，准确可靠，可用于水中有机氯农药和氯苯类化合物的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 有机氯农药 氯苯类化合物

技术特点：

- ❖ 通过优化分析条件，各组分获得了良好的峰形，各项检测指标优于标准的要求。
- ❖ 水样采用液液萃取，操作简单方便，回收率高。

有机氯农药 (OCPs) 具有毒性、亲脂性、半挥发性和生物富集性等特点，是典型的化学性质稳定的持久性有机污染物 (POPs)。由于其杀虫效果显著曾被广泛应用。目前虽已禁用多年，但由于其化学性质稳定、持久难降解，在水中仍能检测到。

氯苯类化合物理化性质稳定，不易分解，具有强烈刺激作用，会对人体的皮肤、结膜和呼吸器官产生刺激，并可引起急性或慢性神经障碍，因而具有较高的毒性。在以氯苯类化合物作为原料的企业所排放的废水中，常可检测出氯苯类化合物。

水跟人们的生活休戚相关，鉴于有机氯农药和氯苯化合物会对人们的健康产生危害，对水中有机

氯农药和氯苯类化合物进行检测具有重要的意义。

2024 年 10 月举办的第三届全国环境大比武把水中有机氯农药和氯苯类化合物测试作为考核项目，考察环境监测技术人员的能力。由此可见，国家对水中有机氯农药和氯苯类化合物监测项目的重视。

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》，使用岛津 GCMS-QP2050 建立了水中有机氯农药和氯苯类化合物的检测方法。该方法灵敏度高、重复性良好、采样内标法定量准确可靠，可用于水中有机氯农药和氯苯类化合物的测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2050

1.2 分析条件

色谱柱：SH-I-35Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

升温程序：50°C (1 min)_25°C /min_150°C _5°C /min_300°C (5 min)

载气控制方式：线速

离子源温度：250°C

线速：36.8 cm/s

接口温度：280°C

进样方式：不分流

检测器电压：相对于调谐结果 +0.25 kV

进样量：1 μL

采集模式：SIM, 化合物信息见表 1

1.3 样品的前处理

水样前处理步骤如下流程图 1 所示。

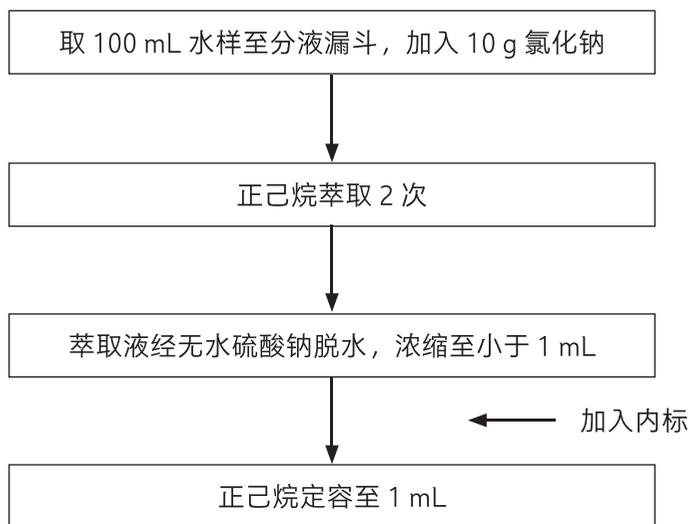


图 1 水样前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

有机氯农药和氯苯类化合物标准溶液色谱图如图 2 所示，各化合物信息详见表 1。

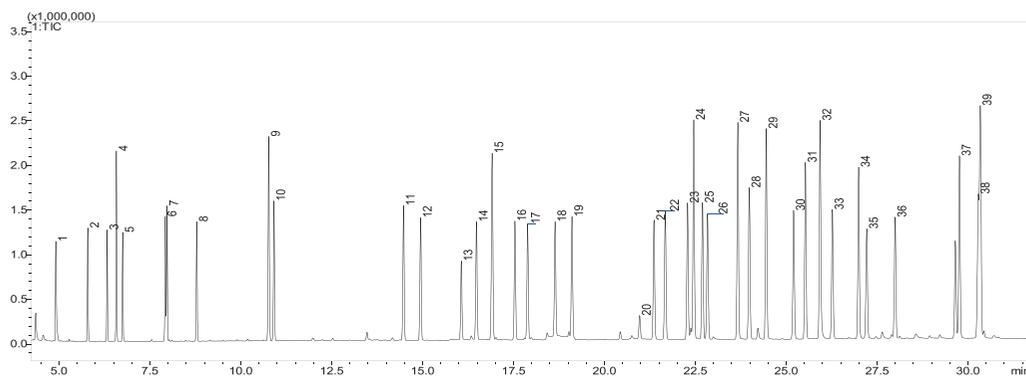


图 2 有机氯农药和氯苯类化合物色谱图 (含 5 种内标, 5 $\mu\text{g/mL}$)

表 1 有机氯农药和氯苯类化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	D4-1,4- 二氯苯	1,4-Dichlorobenzene-D4	3855-82-1	4.931	150	152,115
2	1,3,5- 三氯苯	1,3,5-Trichlorobenzene	108-70-3	5.808	180	182,145
3	1,2,4- 三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	6.342	180	182,145
4	D8- 萘	Naphthalene-D8	1146-65-2	6.596	136	108,137
5	1,2,3- 三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	6.772	180	182,145

6	1,2,4,5- 四氯苯	1,2,4,5-tetrachlorobenzene	95-94-3	7.946	216	214,179
7	1,2,3,5- 四氯苯	1,2,3,5-tetrachlorobenzene	634-90-2	7.993	216	214,179
8	1,2,3,4- 四氯苯	1,2,3,4-tetrachlorobenzene	634-66-2	8.813	216	214,179
9	D10- 萘	Acenaphthene-d10	15067-26-2	10.793	164	162,160
10	五氯苯	Pentachlorobenzene	608-93-5	10.939	250	252,248
11	六氯苯	Perchlorobenzene	118-74-1	14.505	284	286,249
12	甲体六六六	.alpha.-Lindane	319-84-6	14.977	181	183,219
13	五氯硝基苯	Brassicol	82-68-8	16.095	237	295,214
14	丙体六六六	Lindane	58-89-9	16.512	181	219,111
15	D10- 菲	Phenanthrene-D10	1517-22-2	16.943	188	80
16	乙体六六六	.beta.-Hexachlorocyclohexane	319-85-7	17.572	109	181,219
17	七氯	Heptachlor	76-44-8	17.921	100	272,65
18	丁体六六六	.delta.-Lindane	319-86-8	18.678	181	183,219
19	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	19.142	66	263,79
20	三氯杀螨醇	Dicofol	115-32-2	21.004	139	111,141
21	外环氧七氯	cis-Heptachlor epoxide	28044-83-9	21.397	353	263,355
22	环氧七氯	Heptachlor epoxide	1024-57-3	21.707	81	183,353
23	r- 氯丹	trans-Chlordane	5103-74-2	22.321	373	375,237
24	o,p'-DDE	o,p'-DDE	3424-82-6	22.487	246	248,318
25	a- 氯丹	cis-Chlordane	5103-71-9	22.728	373	375,66
26	硫丹 1	.alpha.-Endosulfan	959-98-8	22.868	241	339
27	p,p'-DDE	p,p'-DDE	72-55-9	23.700	246	248,318
28	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	24.017	79	81,263
29	o,p'-DDD	o,p'-DDD	53-19-0	24.483	235	237,165
30	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	25.238	81	263,67
31	p,p'-DDD	p,p'-DDD	72-54-8	25.560	235	237,165
32	o,p'-DDT	o,p'-DDT	789-02-6	25.963	235	237,165
33	硫丹 2	.beta.-Endosulfan	33213-65-9	26.305	339	159,195
34	p,p'-DDT	p,p'-DDT	50-29-3	27.022	235	237,165
35	异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	7421-93-4	27.248	67	345,66
36	硫丹硫酸脂	Endosulfan sulfate	1031-07-8	28.030	272	274,387
37	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	72-43-5	29.799	227	228,113
38	异狄氏剂酮	Endrin ketone	53494-70-5	30.310	67	317,315
39	D12- 屈	Chrysene-D12	1719-03-5	30.367	240	120,236

注：D4-1,4- 二氯苯、D8- 萘、D10- 萘、D10- 菲和 D12- 屈是内标。

2.2 标准曲线

分别配制浓度为 10、20、50、100、200、500 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 有机氯农药和氯苯类化合物混合标准溶液，加入内标使其浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ ，以浓度比为横坐标、峰面积比为纵坐标建立标准曲线，相关系数 R 见表 2。部分化合物标准曲线及质量色谱图见图 3。

表 2 有机氯农药和氯苯类化合物标准曲线信息、重复性和方法检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	峰面积 RSD (%) (n=6)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	D4-1,4- 二氯苯	/	/	/
2	1,3,5- 三氯苯	0.9998	4.09	0.187
3	1,2,4- 三氯苯	0.9998	4.03	0.258
4	D8- 萘	/	/	/
5	1,2,3- 三氯苯	0.9998	3.72	0.247
6	1,2,4,5- 四氯苯	0.9998	4.42	0.636
7	1,2,3,5- 四氯苯	0.9986	3.08	0.774
8	1,2,3,4- 四氯苯	0.9998	3.30	0.133
9	D10- 蒽	/	/	/
10	五氯苯	0.9999	4.77	0.445
11	六氯苯	0.9999	7.26	1.211
12	甲体六六六	0.9999	3.52	0.055
13	五氯硝基苯	0.9994	2.97	1.743
14	丙体六六六	0.9998	3.01	0.309
15	D10- 菲	/	/	/
16	乙体六六六	0.9999	1.91	0.656
17	七氯	0.9994	0.95	1.298
18	丁体六六六	0.9999	2.22	0.349
19	艾氏剂	0.9999	2.33	0.712
20	三氯杀螨醇	0.9965	2.20	0.932
21	外环氧七氯	0.9993	4.63	0.509
22	环氧七氯	0.9999	3.27	1.503
23	r- 氯丹	0.9998	5.06	0.834
24	o,p'-DDE	0.9999	3.87	0.254
25	a- 氯丹	0.9997	3.85	0.404
26	硫丹 1	0.9999	3.97	0.822
27	p,p'-DDE	0.9999	3.68	0.233
28	狄氏剂	0.9997	0.83	0.979
29	o,p'-DDD	0.9990	2.67	0.276

30	异狄氏剂	0.9996	3.51	1.977
31	p,p'-DDD	0.9976	2.31	0.493
32	o,p'-DDT	0.9979	1.92	0.486
33	硫丹 2	0.9988	3.71	0.876
34	p,p'-DDT	0.9977	2.47	0.412
35	异狄氏剂醛	0.9994	3.71	1.270
36	硫丹硫酸脂	0.9996	3.98	0.329
37	甲氧滴滴涕	0.9972	2.11	0.514
38	异狄氏剂酮	0.9992	3.11	1.778
39	D12- 屈	/	/	/

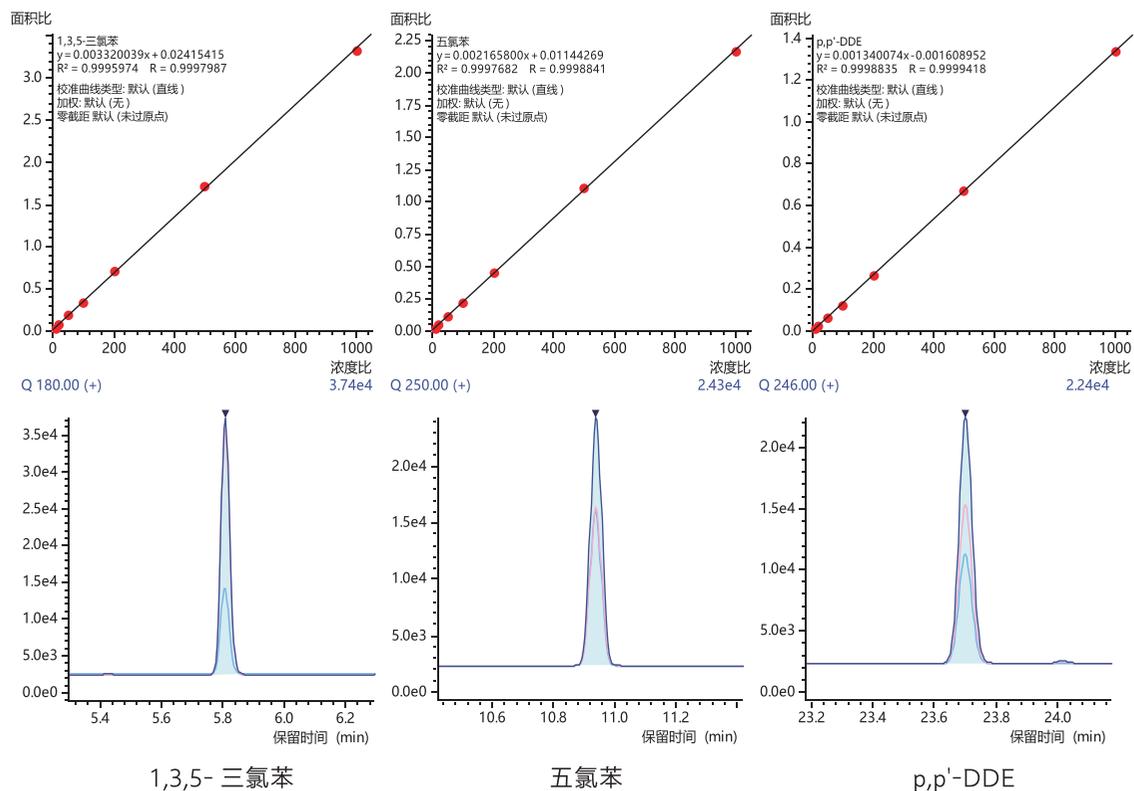


图 3 部分化合物标准曲线及质量色谱图 (20 µg/L)

2.3 重复性和检出限

浓度为 10 µg/L 标准溶液连续进样 7 次, 前 6 针峰面积重复性结果如表 2 所示, 计算 7 次浓度测定值的标准偏差 (S), 按公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ ($n=7$, $t_{(6, 0.99)} = 3.143$) 计算方法检出限, 检出限结果见表 2。

2.4 空白样品与加标回收率测试

按照 1.3 进行样品前处理, 经 GCMS 测定, 空白样品色谱图如图 4 所示, 空白样品中未检测出有机氯农药和氯苯类化合物。在空白样品中添加有机氯农药和氯苯类化合物标准溶液, 添加浓度为 20 µg/L, 平行处理 3 份, 有机氯农药和氯苯类化合物加标回收率见表 3。

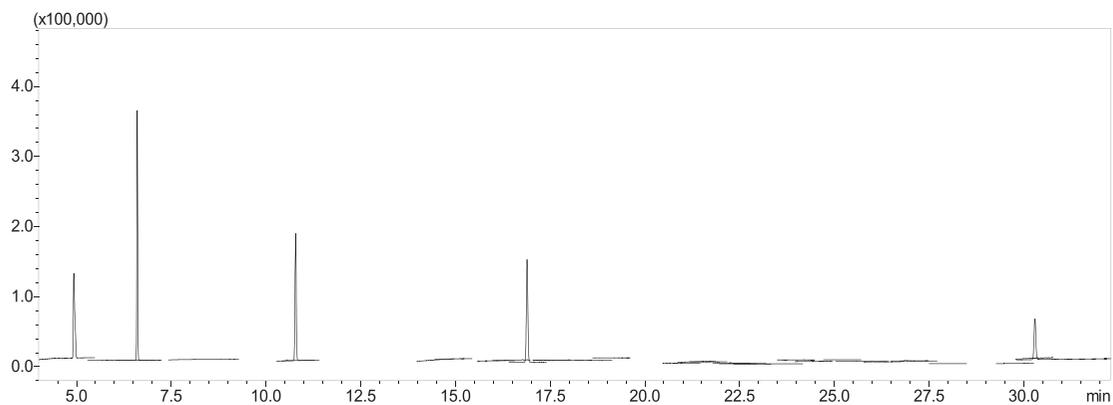


图4 空白样品色谱图

表3 有机氯农药和氯苯类化合物回收率结果

No.	化合物名称	加标回收率 (%)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	D4-1,4- 二氯苯	/	/	/	/
2	1,3,5- 三氯苯	79.49	81.05	80.51	80.35
3	1,2,4- 三氯苯	84.58	86.16	85.46	85.40
4	D8- 萘	/	/	/	/
5	1,2,3- 三氯苯	84.46	86.30	85.62	85.46
6	1,2,4,5- 四氯苯	83.46	91.05	89.88	88.13
7	1,2,3,5- 四氯苯	84.76	81.61	81.55	82.64
8	1,2,3,4- 四氯苯	84.09	86.00	85.50	85.20
9	D10- 蒽	/	/	/	/
10	五氯苯	79.47	81.52	80.84	80.61
11	六氯苯	84.76	86.25	86.41	85.80
12	甲体六六六	84.49	84.78	85.30	84.85
13	五氯硝基苯	86.23	80.74	83.83	83.60
14	丙体六六六	84.77	84.90	85.22	84.96
15	D10- 菲	/	/	/	/
16	乙体六六六	91.36	90.49	90.43	90.76
17	七氯	91.21	87.01	89.34	89.18
18	丁体六六六	90.49	91.22	91.03	90.91
19	艾氏剂	90.30	91.12	89.74	90.39
20	三氯杀螨醇	80.54	81.83	78.54	80.30
21	外环氧七氯	94.41	90.87	94.91	93.39
22	环氧七氯	95.04	95.33	94.98	95.12
23	r- 氯丹	97.37	93.59	94.41	95.12

24	o,p'-DDE	93.77	93.30	94.64	93.90
25	a- 氯丹	95.25	91.21	94.14	93.53
26	硫丹 1	94.73	95.86	95.74	95.44
27	p,p'-DDE	93.79	94.60	94.94	94.44
28	狄氏剂	94.93	94.16	95.30	94.79
29	o,p'-DDD	95.29	89.72	94.11	93.04
30	异狄氏剂	102.92	94.59	98.67	98.72
31	p,p'-DDD	100.41	92.34	97.97	96.90
32	o,p'-DDT	98.85	91.62	99.72	96.73
33	硫丹 2	70.47	80.42	103.85	84.91
34	p,p'-DDT	115.19	105.93	112.15	111.09
35	异狄氏剂醛	97.34	101.36	99.24	99.31
36	硫丹硫酸酯	119.13	118.14	120.24	119.17
37	甲氧滴滴涕	124.92	115.30	122.40	120.87
38	异狄氏剂酮	112.88	112.08	118.55	114.50
39	D12- 屈	/	/	/	/

■ 结论

本方法参考 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》，使用岛津 GCMS-QP2050 建立了水中有机氯农药和氯苯类化合物的测定方法。在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液，连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD% 小于 8%，方法精密度良好。加标实验中，加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ ，各组分回收率在 80.35~119.17% 之间。该方法使用内标法定量准确可靠，可用于水中有机氯农药和氯苯类化合物的测定。

岛津应用云

