

文章编号: 0254 - 5357(2010)05 - 0590 - 03

地质调查样品中有机氯农药分析的灵敏度和准确定性控制方法

宋淑玲, 饶竹, 赵威, 路国慧
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 有机氯农药是地质调查水和土壤样品中必测的半挥发性有机污染物。该类农药由于含量低, 所以在分析检测工作中必须注重细节。文章结合大量地质调查水和土壤样品中有机氯农药分析的数据和实践经验, 从石英棉的使用、进样溶剂的选择以及假阳性的判断和排除等3个方面, 讨论如何提高分析的灵敏度和定性的准确性。

关键词: 地质调查样品; 有机氯农药; 灵敏度; 准确定性

中图分类号: S482.32; O213.1 **文献标识码:** B

Improvement of Sensitivity and Accuracy in the Determination of Organochlorine Pesticides in Geological Samples

SONG Shu-ling, RAO Zhu, ZHAO Wei, LU Guo-hui

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Determination of 9 organochlorine pesticides (usually in trace level) is necessary for water and soil quality evaluation in geological survey project. Based on the large amounts of the analytical data of organochlorine pesticides in groundwater and soils from geological survey project and authors' practical experiences, the measures to improve the sensitivity and accuracy for the determination of organochlorine pesticides in groundwater and soils were discussed. The response values of target compounds were improved by use of silica wool and selection of the injection solvent. And using GC-MS/SIM in judgement and elimination of false-positive results were also discussed in details.

Key words: geological survey sample; organochlorine pesticides; sensitivity; accurate quality

地质调查样品中的有机氯农药(OCPs)浓度通常在 ng/L(水)或 ng/g(土壤)水平, 因此应对大量的地质调查样品和低含量的待测物, 要求分析方法必须快捷, 分析数据必须准确, 以此提高分析质量。例如, 可以采用快速色谱^[1]、加速溶剂萃取^[2]、自动圆盘或固相萃取等技术^[3-4]提高样品分析或样品处理的速度; 采用大体积进样^[5]、气相色谱-质谱联用^[6]或特殊进样技术^[7]等检测手段提高分析检测的灵敏度和准确度。在分析过程中, 除了依靠先进的分析技术或手段外, 分析人员也可以通过

各种细节的关注和把握提高分析质量。在地质调查工作中, 本实验室承担了大量地质调查样品的检测工作。本文结合大量地质调查样品检测结果的分析, 从实验中的各种细节关注入手, 浅谈 OCPs 分析的灵敏度和准确定性控制方法。

1 石英棉的使用

这里的石英棉是指经过惰性处理的石英棉。在分析 OCPs 时, 有些分析人员习惯在汽化室中填充石英棉。其目的主要是: 辅助待测物快速汽化,

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-04-29

基金项目: 国土资源地质大调查——地下水污染测试技术研究项目资助(1212010634607)

作者简介: 宋淑玲(1978-), 女, 陕西延安人, 助理研究员, 从事有机污染物研究工作。

E-mail: songshuling163@163.com。

增强待测物响应值的稳定性;阻挡和吸附高沸点基质化合物,防止其进入色谱柱造成色谱柱的堵塞。

使用石英棉的另外一个优点是:可以提高待测组分的灵敏度。石英棉提高分析物灵敏度的主要原因是,待测物在石英棉上汽化,减少了待测物与衬管中惰性位点的接触,加快了待测物的汽化速度。图1是填充石英棉前后5种有机氯农药(α -HCH、HCB、 γ -HCH、 β -HCH和 δ -HCH)的色谱图。当然使用石英棉也会带来一定弊端,即石英棉会加速汽化室硅烷化表面的破坏;石英棉吸附的高沸点基质化合物会作为新的活性位点,导致 o,p' -DDT和 p,p' -DDT吸附或降解。

图1 石英棉对HCHs和HCB农药响应值的影响

Fig. 1 Response values of HCHs and HCB with and without silica wool in liner tubes

2 进样溶剂的选择

在一定程度上讲,分析检测工作发展至今,其目的之一就是不断追求高灵敏度。提高分析灵敏度或检测灵敏度通常以先进的检测技术为主。提高OCPs的检测灵敏度,可采用大体积进样和气相色谱-负化学源-质谱法(GC-NCI-MS)。那么除此之外,是否有一种更简单的方法来提高检测灵敏度呢?作者在实验中发现,通过选择合适的进样溶剂同样可以提高检测灵敏度。例如,如果采用气相色谱电子捕获法(GC-ECD)分析,地质调查样品要求检测的9种OCPs在不同溶剂中的响应值顺序为:异辛烷 \geq 环己烷 $>$ 正己烷 $>$ 甲醇^[8]。例如, o,p' -DDT和 p,p' -DDT在异辛烷中的灵敏度是1.0 ng/mL,而在甲醇中仅为3.0 ng/mL。

3 有机氯农药假阳性的判断和排除

考虑到灵敏度的问题,目前分析地质调查样品中OCPs大多采用GC-ECD方法^[9-11]。定性时通常以替代物保留时间为参考标准,如果待测物保留

时间变化 $\leq \pm 0.01$ min,分析人员即可判断该待测物检出。这种只能采用保留时间定性的一维色谱方法,往往有假阳性情况。

为了排除假阳性,提高定性的准确度,本实验室对GC-ECD检出的阳性样品均进行气相色谱-选择离子监测质谱法(GC-MS/SIM)二次定性确证。通过对GC-MS/SIM方法各种仪器条件参数的优化,9种OCPs的检测限均可达到1.0 ng/L。图2是水样和标准色谱图的比较,水样中 β -HCH和标准中 β -HCH的保留时间相同,如果以保留时间为定性依据,则样品中有 β -HCH检出。但采用GC-MS/SIM法分析样品,样品中“ β -HCH”没有标准中 β -HCH的特征离子 m/z 181、 m/z 183、 m/z 219等(如图3所示)。因此,样品中GC-ECD检出的 β -HCH假阳性,被GC-MS/SIM排除。

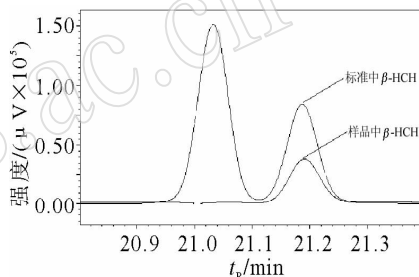


图2 水样中 β -HCH的假阳性检出

Fig. 2 False-positive results of β -HCH in water sample

通过对大量假阳性分析数据的统计,得到如下结论:①土壤样品和水样中的假阳性检出待测物是有区别的;②土壤中通常 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH容易有假阳性检出,偶尔也有DDE、DDD和DDT的假阳性检出。③水样中以 β -HCH的假阳性检出最常见。④如果有 δ -HCH检出,通常为假阳性,基本可以排除。这种现象可能是方法使用的试剂造成的。

4 结语

地质调查样品中有机氯农药分析检测需要快速、高灵敏度的分析方法。如何在现有分析技术或设备的基础上提高分析灵敏度、提供高质量的分析数据是分析工作者首要解决的问题。根据本实验室长期积累的有机氯农药分析经验,作者认为:①用环己烷或异辛烷代替正己烷作进样溶剂,

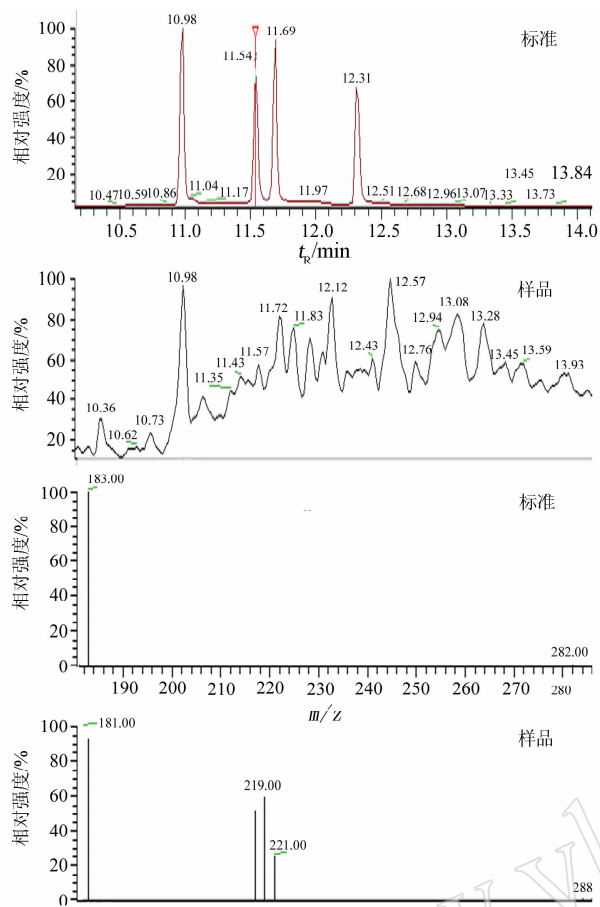


图3 采用GC-MS/SIM排除水样中 β -HCH的假阳性

Fig. 3 Diagnose of false-positive results of β -HCH by GC-MS/SIM

能够提高待测物的检测灵敏度。此外,环己烷和异辛烷作溶剂还有利于样品的保存;②汽化室中填充石英棉能有效提高待测物的检测灵敏度,同时可以减少柱头的污染。因此,如果分析基质复杂或基质共提物多的样品,汽化室填充石英棉可以避免因保留时间漂移(截柱头或柱尾)而频繁绘制标准曲线问题;③不同基质中有机氯农药的假阳性检出有差异。土壤样品中以 α -HCH和 γ -HCH假阳性检出为主,水样中以 β -HCH假阳性检出为主。

5 参考文献

[1] Minako H, Masahiko T, Takashi Y, Shigeki D, Kenji Y. Trace analysis of pesticide residues in water by high-speed narrow-bore capillary gas chromatography-mass spectrometry with programmable temperature vaporizer [J].

Journal of Chromatography A, 2000, 874: 81-90.

- [2] Barriada-Pereira M, Gonz lez-Castrob M J, Muniategui-Lorenzo S, Lopez-Mah a P, Prada-Rodr guez D, Fernandez-Fern ndez E. Comparison of pressurized liquid extraction and microwave assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in vegetables [J]. *Talanta*, 2007, 71: 1345-1351.
- [3] 汪雨, 支辛铎, 张玲金, 杨永亮. C_{18} 固相萃取膜-气相色谱法测定饮用水中 12 种有机氯农药 [J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 301-305.
- [4] 何森, 饶竹. 圆盘固相萃取富集-气相色谱法测定地表水中有机氯和有机磷农药 [J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 9-16.
- [5] 宋淑玲, 饶竹, 胡蕊蕊. 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 [J]. 水资源保护, 2010, 26(2): 74-76.
- [6] Huang S P, Huang S D. Determination of organochlorine pesticides in water using solvent cooling assisted dynamic hollow-fiber-supported headspace liquid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1176: 19-25.
- [7] Concha-Graña E, Turnes-Carou M I, Muniategui-Lorenzo S, López-Mahía P, Fernández-Fernández E, Prada-Rodríguez D. Improvement of sensitivity in the determination of organochlorine pesticides using a PSS injector with GC-ECD [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 379: 1120-1126.
- [8] 宋淑玲, 饶竹, 胡蕊蕊. 进样溶剂极性和汽化室处理方法对有机氯农药灵敏度的影响 [J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 21-24.
- [9] Zawiyah S, Che Man Y B, Nazimah S A H, Chin C K, Tsukamoto I, Hamanyza A H, Norhaizan I. Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using SAX/PSA clean-up column [J]. *Food Chemistry*, 2007, 102: 98-103.
- [10] Klaus A B, Jutta B, Gerhard W, Lothar D. Determination of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in human body fluids and tissues [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 754: 479-485.
- [11] Adrian C, Maria T, Aristidis M T, Paul S. Hair analysis: Another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants [J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 413-418.