

文章编号: 0254 - 5357(2009)01 - 0021 - 04

进样溶剂极性对地下水中有有机氯农药色谱行为的影响

宋淑玲¹, 胡蔻蔻², 饶竹¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国矿业大学, 北京 100083)

摘要: 地下水中有有机氯农药分析时采用正己烷为进样溶剂, 而考核样品的溶剂通常为甲醇。正己烷和甲醇分别是典型的非极性溶剂和极性溶剂。文章研究了正己烷和甲醇两种溶剂对地下水中9种必测有机氯农药(六氯苯、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT、 p, p' -DDT)色谱行为的影响。结果表明, 溶剂的极性对有机氯农药的响应值有显著的影响: 甲醇为进样溶剂时, 由于极性很强, 造成汽化室内活性位点的暴露, 导致某些待测组分被活性位点吸附, 甲醇相的待测物响应值明显低于正己烷相待测物响应值。

关键词: 溶剂极性; 汽化室; 有机氯农药; 灵敏度; 地下水

中图分类号: O657.71; S482.32 **文献标识码:** A

Effect of Polarity of the Injection Solvents on the Gas Chromatographic Behaviors of Organochlorine Pesticides in Groundwater Samples

SONG Shu-ling, HU Kou-kou², RAO Zhu¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper presents a study on the effect of the polarity of injection solvents (*n*-hexane—a typical non-polar solvent and methanol—a typical polar solvent) on the gas chromatographic behaviors in determination of nine organochlorine pesticides (hexachlorobenzene, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p, p' -DDE, p, p' -DDD, o, p' -DDT, p, p' -DDT). The results show that the polarity of the injection solvents has obvious effect on the gas chromatographic responses in the determination of organochlorine pesticides. Compared with *n*-hexane, methanol is strong polar solvent and results in the exposure of the active spots in gasification chamber and losses of some analytes due to the adsorption of the pesticides by the active spots. In order to increase the response of the pesticides in methanol, one of the approaches is increasing the concentration of dimethyldichlorosilane solution used in treating the gasification chamber.

Key words: polarity of solvent; gasification chamber; organochlorine pesticide; sensitivity; groundwater

有机氯农药是一类残留期长、难降解的持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)。

这类农药脂溶性强, 能通过食物链不断富集进入高等动物体内, 从而对包括人在内的高等动物产生致

收稿日期: 2008-07-31; 修订日期: 2008-09-12

基金项目: 国家地质实验测试中心基础性研究——地下水中有有机氯农药高灵敏度分析方法项目资助(200607CSJ09)

作者简介: 宋淑玲(1978-), 女, 陕西延安人, 助理研究员, 主要从事有机分析研究工作。

E-mail: songshuling163@163.com。

畸、致癌和致突变作用^[1-4]。20世纪六七十年代起有机氯农药已在全球禁用;但由于以下原因环境中仍然存在痕量的有机氯农药:①早期的大量使用造成环境中残留量大;②稳定性强,难降解;③后期新的污染源的引入,如杀螨剂三氯杀螨醇降解产物和合成的中间体为滴滴涕(DDT)^[4]。有机氯农药的分析方法以气相色谱-电子捕获(GC-ECD)和气相色谱-质谱(GC-MS)检测为主^[5-7]。

目前,我国正在开展“全国地下水有机污染物调查”,其中9种有机氯农药(六氯苯、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT)为必测组分。承担地下水有机氯农药分析的实验室通常分析两种样品——实际样品和考核样品。实际样品经过前处理后进样溶剂一般为正己烷;而考核样品溶剂通常为甲醇。由于考核样品浓度较低(一般在ng/mL级),无法用正己烷换相或直接定容后分析,必须用甲醇为进样溶剂进行分析。

为了研究不同极性的进样溶剂对待测物色谱行为的影响,本文依据大量地下水实际样品和考核样品的分析数据,比较极性溶剂甲醇和非极性溶剂正己烷对待测物色谱行为的影响,总结出准确、可靠的分析地下水有机污染物实际样品和考核样品的一些理论认识和实践经验。

1 实验部分

1.1 仪器及分析条件

岛津 GC 2010 气相色谱仪(日本岛津公司),配有 A20i 自动进样器和电子捕获检测器(Electron Captured Detector, ECD)。进样体积 1 μ L,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,不分流进样,ECD 检测器温度 320 $^{\circ}$ C。

RTX OCPII 色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m),程序升温:初始温度 90 $^{\circ}$ C(保持 1 min),以 8 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C(保持 2 min),以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 250 $^{\circ}$ C,再以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 300 $^{\circ}$ C(保持 2 min)。

1.2 主要试剂

标准品溶液:8种有机氯农药(α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT)甲醇相混标,六氯苯异辛烷相标准溶液,均购自国家标准物质研究中心。

试剂:正己烷、甲醇(均为色谱纯级,美国 Fisher 试剂公司)。

2 结果与讨论

2.1 甲醇和正己烷对9种有机氯农药响应值的影响

采用气相色谱法分析样品时,通常会选用非极性溶剂作为进样溶剂,这是因为极性溶剂往往会造成色谱柱固定液的流失、弱极性或非极性待测物色谱峰的拖尾和不对称性等问题^[8-10]。除此之外,作者在长期进行有机氯农药 GC-ECD 分析时发现,进样溶剂的极性也会影响待测物的灵敏度。当仪器分析条件相同时(用 5% 的硅烷化试剂处理汽化室),甲醇相待测物的响应值(如色谱峰面积或峰高)普遍低于正己烷相待测物的响应值。

分别用甲醇和正己烷为溶剂,配制相同浓度的标准溶液,然后在相同的条件下分析,比较甲醇相和正己烷相待测物的响应值(或灵敏度)。图 1 标准品溶液色谱图表明,除六氯苯、 β -六六六、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 外,甲醇相中 α -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 的灵敏度均明显低于正己烷中相应待测物的灵敏度。表 1 结果显示,甲醇相中 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 的检测限均为 3.0 ng/mL,而正己烷相中均为 1.5 ng/mL。造成这种现象的原因可能是由于甲醇的强极性,促进了系统中潜藏的活性位点的暴露,这些释放出来的活性位点对 DDT 有较强的吸附作用,从而使 DDT 的响应值降低。而六氯苯的高饱和蒸汽压,使得它能快速汽化,避免了与汽化室表面的吸附作用,从而灵敏度受溶剂影响较小。

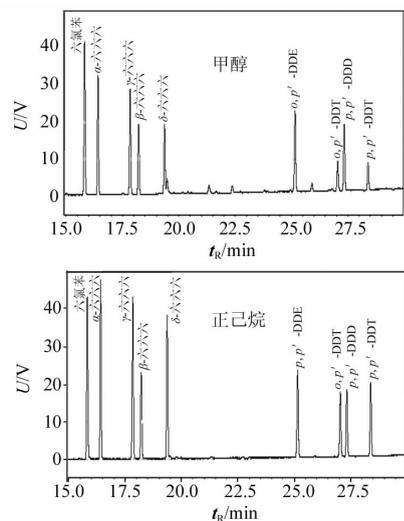


图 1 甲醇和正己烷溶剂中相同浓度标准品溶液色谱图
Fig. 1 The chromatograms of standard solution with same concentration of analytes in methanol and hexane solvents

表 1 各种待测物检测限和 20 °C 饱和蒸汽压

Table 1 The detection limits and vapor pressure of target compounds

有机氯农药	检测限/(ng · mL ⁻¹)		20 °C 饱和蒸汽压/kPa
	正己烷溶剂	甲醇溶剂	
六氯苯	1.0	1.0	1.45 × 10 ⁻⁴
α-六六六	1.0	1.5	3.3 × 10 ⁻⁶
β-六六六	1.0	1.5	3.7 × 10 ⁻⁷
γ-六六六	1.0	1.5	2.1 × 10 ⁻⁵
δ-六六六	1.0	2.0	2.3 × 10 ⁻⁶
<i>p,p'</i> -DDE	1.0	1.0	6.5 × 10 ⁻⁶
<i>o,p'</i> -DDT	1.5	3.0	2.53 × 10 ⁻⁸
<i>p,p'</i> -DDD	1.5	1.5	1.02 × 10 ⁻⁶
<i>p,p'</i> -DDT	1.5	3.0	2.53 × 10 ⁻⁸

2.2 硅烷化试剂浓度对有机氯农药响应值的影响

将汽化室分别用 φ (体积分数,下同) 为 0%、5% 和 15% 的硅烷化试剂二氯二甲基硅烷-正己烷溶液浸泡 8 h,然后在甲醇中浸泡 2 h。在相同的仪器条件下分析甲醇和正己烷溶剂中相同浓度的标准品溶液,比较硅烷化试剂浓度对待测物响应值(或灵敏度)的影响。结果表明:① 汽化室硅烷化后, β -六六六、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT 的响应值明显提高;② 若进样溶剂是甲醇,则硅烷化试剂浓度由 5% 增大至 15% 后,*o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 待测物的响应值明显提高。但随着进样次数的增加,*o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 的响应值又会降低(见图 2);③ 如果进样溶剂是正己烷,则处理汽化室的硅烷化试剂的浓度对各种待测物的响应值没有影响。

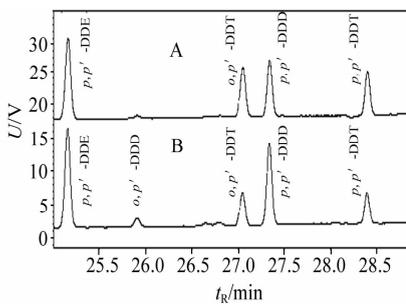


图 2 二氯二甲基硅烷浓度对甲醇相待测物响应值的影响

Fig. 2 The effect of concentration of dimethylchlorosilane on the response of target compounds in methanol phase

A—初始进样; B—多次进样。

3 理论认识

以上的实验结果表明,使用硅烷化试剂能有效地减少汽化室中的活性位点,从而减少活性位点对

o,p'-DDT 和 *p,p'*-DDT 的吸附,提高这两种待测物的响应值;但汽化室表面的硅烷化试剂在样品汽化时会与溶剂分子和溶质分子发生作用。当溶剂的极性很强,样品汽化时溶剂分子会将汽化室表面的硅烷化试剂洗脱,造成硅烷化试剂从汽化室表面的逸失,从而使活性位点重新暴露。最终这些活性位点会对 *o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 产生吸附,导致这两种待测物的响应值降低。作者认为,当这些活性位点暴露后,它们对待测物表现出一种选择性吸附,即对饱和蒸汽压低的待测物会优先吸附。如表 1 数据显示,待测物以 *o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 的饱和蒸汽压最低,所以当硅烷化试剂被洗脱后,活性位点对这两种待测物产生强烈吸附;若采用弱极性溶剂进样,就不会发生上述现象。因此,当甲醇为进样溶剂时,就会发生硅烷化试剂从汽化室表面逸失。

为了避免或减缓这种逸失,可以通过提高处理汽化室的硅烷化试剂的浓度,从而减慢或延缓样品汽化过程中硅烷化试剂的逸失。实验也证明当硅烷化试剂的浓度由 5% 增大至 15% 后,*o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 响应值明显提高;但随着进样次数的增加,甲醇对汽化室惰性表面破坏后,这两种化合物的响应又开始减弱。同时 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 开始降解,除了生成的新的降解产物 *o,p'*-DDD、*p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDD 的响应值明显提高。

4 结语

初步研究了地下水有机氯农药分析时,进样溶剂的极性对待测物响应值(或灵敏度)的影响。结合待测物的理化性质和溶剂极性的特点,总结出地下水分析有机氯农药的一些认识和建议:① 进样溶剂的极性会影响有机氯农药检测的灵敏度;② 为了确保定量的准确性,应该保持样品和标准溶液溶剂的一致;③ 由于有机氯农药的强吸附性,分析这类农药时要尽量避免使用极性溶剂;④ 建议对汽化室进行硅烷化处理,以提高待测物响应值的重现性和避免某些待测物的热降解。此外,如果进样溶剂为弱极性溶剂,则待测物响应值不受硅烷化试剂浓度的影响;相反,如果进样溶剂为极性溶剂,极性溶剂会对汽化室表面的硅烷化试剂有洗脱作用,则适当提高硅烷化试剂浓度,有助于提高某些待测物的响应值。

5 参考文献

- [1] Zhang Maosheng, Huang Jiarong, Wei Changlin, Yu Binbin, Yang Xiaoqing, Xi Chena. Mixed liquids for single-drop microextraction of organochlorine pesticides in vegetables [J]. *Talanta*, 2008, 74: 599 - 604.
- [2] Moreno D V, Ferrera Z S, Santana J J R. SPME and SPE comparative study for coupling with microwave-assisted micellar extraction in the analysis of organochlorine pesticides residues in seaweed samples [J]. *Microchemical Journal*, 2007, 87: 139 - 146.
- [3] Wang Wentao, Meng Bingjun, Lu Xiaoxia, Liu Yu, Tao Shu. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 602: 211 - 222.
- [4] 史双昕, 黄业如. 我国水环境中有机氯杀虫剂类 POPs 的研究进展 [J]. *癌变·畸变·突变*, 2007, 19 (3): 194 - 198.
- [5] 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.
- [6] Zawiyah S, Che Man Y B, Nazimah S A H, Chin C K. 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.
- [7] Xue Jian, Hao Lili, Peng Fei. Residues of 18 organochlorine pesticides in 30 traditional Chinese medicines [J]. *Chemosphere*, 2008, 71 (6): 1051 - 1055.
- [8] Maštovská K, Lehota S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1040: 259 - 272.
- [9] LeBel G L, Williams D T. Determination of hexachlorocyclopentadiene at the nanogram per liter level in drinking water [J]. *Journal of the Association Official Analytical Chemists*, 1979, 62: 1353 - 1361.
- [10] Anastassiades M, Maštovská K, Lehota S J. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1015: 163 - 184.

仪器信息网“资讯中心”改版上线

始终密切关注分析测试及仪器行业动态、发展的仪器信息网“新闻”栏目 (<http://www.instrument.com.cn/news>), 从开办之初就受到各方好评。而栏目的健康发展, 更离不开广大用户的热心支持。为了将最新的行业动态及时传递给用户, 使本栏目达到更好的信息资源共享效果, 仪器信息网近期对“新闻”栏目进行了全面改版升级, 推出了“资讯中心”栏目。用户只要点击仪器信息网首页导航栏中的“新闻”栏目, 或者点击首页右侧“业界要闻”栏目的“更多要闻”, 就可进入“资讯中心”。

本次改版主要目的是针对网友反映的新闻不易查找、对新闻类别不易把握等不足, 通过“厂商动态”与“新闻”的合并, 使参展商动态与新闻结合统一, 不但提高了资讯栏目的信息量, 也方便广大网友浏览。此外, 经过本次改版, 栏目还增加了分析测试中心(实验室动态)的相关新闻和《仪器新视界》电子期刊订阅和在线阅读入口, 从而使资讯更全面, 沟通更方便, 链接更简单, 信息更专业。

“厂商动态”与“新闻”合并之后, 最新推出的“资讯中心”栏目包含 14 个新闻类别: 政府要闻、方法标准、战略合作、新品发布、科技前沿、本网速递、实验室动态、展会信息、讲座培训、销售亮点、产品促销、产品代理、迁址信息、行业百态。

原新闻类别中的“市场商机”与厂商动态中的“获奖风采”由于信息量较小, 并入“行业百态”, “热点应用”、“专题资讯”及“人物专访”从资讯栏目移出, 各自成立了单独的新栏目。

至此, 新版“资讯中心”使仪器信息网的新闻资讯更集中、更系统、更鲜明。

想要体验仪器信息网新版“资讯中心”, 敬请点击:

<http://www.instrument.com.cn/news>

“资讯中心”于 2008 年 11 月 28 日(星期五)正式上线, 欢迎广大网友提出宝贵意见。

(仪器信息网供稿)