

优化气相色谱法测定生活饮用水中 六六六和滴滴涕

张彦飞, 宋勇强*, 蒋 宁, 冶鹏英

(兰州国信环境能源科技有限责任公司, 兰州 730050)

摘 要: **目的** 优化 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中的气相色谱法测定生活饮用水中六六六(α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666)和滴滴涕(ρ,ρ' -DDE、 o,ρ' -DDT、 ρ,ρ' -DDD、 ρ,ρ' -DDT)含量。**方法** 样品经石油醚萃取浓缩后, 经由电子捕获检测器-气相色谱测定 α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、 ρ,ρ' -DDE、 o,ρ' -DDT、 ρ,ρ' -DDD、 ρ,ρ' -DDT 的含量。**结果** 8 种组分在 8 min 内全部出峰, 各物质在 5~100.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999, 检出限为 0.007~0.010 $\mu\text{g/L}$, 回收率为 85.10%~105.85%, 相对标准偏差为 0.43%~2.68%。**结论** 该方法分离效果高, 灵敏度高, 重复性好, 准确度高, 可以满足实验室条件下水样中六六六和滴滴涕的测定。

关键词: 气相色谱法; 液-液萃取; 六六六; 滴滴涕

Optimization of gas chromatography method to determine benzene hexachloride and dichlorodiphenyl trichloroethane in drinking water

ZHANG Yan-Fei, SONG Yong-Qiang*, JIANG Ning, YE Peng-Ying

(Lanzhou Guoxin Environmental Energy Technology Co., Ltd, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: **Objective** To optimize the gas chromatography method for the determination of benzene hexachloride (α -666, β -666, γ -666, δ -666) and DDT (ρ,ρ' -DDE, o,ρ' -DDT, ρ,ρ' -DDD, ρ,ρ' -DDT) in drinking water in GB/T 5750.9-2006 *Drinking water standard test method Pesticide index*. **Methods** The sample was extracted and concentrated by petroleum ether, then the contents of α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、 ρ,ρ' -DDE、 o,ρ' -DDT、 ρ,ρ' -DDD、 ρ,ρ' -DDT were detected by electron capture detector- gas chromatography. **Results** The 8t components all peaked within 8 min, and each substance had a good linear relationship in the concentration range of 5–100.0 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coefficients were all greater than 0.999. The limits of detection were 0.007– 0.010 $\mu\text{g/L}$. The recovery rates were 85.10%-105.85%, and the relative standard deviations were 0.43%–2.68%. **Conclusion** The method has high separation effect, high sensitivity, good repeatability and high accuracy, and can be used to determine benzene hexachloride and dichlorodiphenyl trichloroethane in water samples under laboratory conditions.

KEY WORDS: gas chromatography; liquid-liquid extraction; benzene hexachloride; dichlorodiphenyl trichloroethane

*通讯作者: 宋勇强, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品微生物学。E-mail: syq553473975@163.com

*Corresponding author: SONG Yong-Qiang, Master, Senior Engineer, Lanzhou guoxin environmental energy technology co. LTD.Lanzhou, 730050, China. E-mail: syq553473975@163.com

1 引言

水是保障人们生活的基本物质,然而伴随着环境污染的日益严重,水污染情况也越来越严重,各种有机物严重影响着人民的健康生活^[1-6]。其中六六六、滴滴涕属于有机氯^[7]为高效广谱杀虫剂,对许多害虫都有触杀,胃毒,重蒸和一定程度的内吸作用,曾是世界各国广泛使用的一类农药,我国在 20 世纪的六十年代至八十年代期间也曾广泛使用,但因其化学性质稳定,在环境中难以降解残留性强,在环境中容易积累使得土壤、水中都有较高的残留,最终通过循环进入人体在人体蓄积,对人体造成慢性和潜在性的毒性作用,当人体长期摄入后,可侵害肝、肾及神经系统,对内分泌及生殖系统也有一定损害作用^[1-6]。因此对环境中六六六、滴滴涕残留量进行检测具有十分重要的意义^[7,8]。现用国家标准 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》^[9]提供了生活饮用水中六六六、滴滴涕的标准检验检测方法,且 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[10]中也规定了生活饮用水六六六、滴滴涕的限值分别为 5、1 $\mu\text{g/L}$ 。但是在实际操作过程中,该国标方法前处理步骤繁杂、而且目标物出峰时间较慢,实验成本较高。

因此本研究在该国标方法的基础上,对测定六六六、滴滴涕的柱温、载气流速、分流比等条件进行优化,以期得到更好的分离度,缩短目标物出峰时间,从而提高实验灵敏度和分辨率,达到快速高效地对样品进行测定的目的^[11],以期为实验室检测日常检测提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪(带电子捕获器,日本岛津公司); SH-Rtx-5 色谱柱(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$, 0.25 μm); NC24 氮吹仪(普奥乐仪器有限公司)。

2.2 试剂与材料

8 种有机氯混合标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 以正己烷或甲醇溶剂,编号 GBW(E)082711a,北京坛墨质检公司);石油醚(30~60 $^{\circ}\text{C}$,优级纯,天津市百世化工有限公司);正己烷、无水硫酸钠(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);。

水样为实验室送检样品。

2.3 实验方法

2.3.1 溶液配制

中间使用液的配制:取 10.0 μL 标准溶液,用正己烷定容至 10.0 mL 容量瓶中,得浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的中间使用液。

标准曲线系列溶液的配制:分别取中间使用液 50.0、100.0、200.0、500.0、800.0、1000.0 μL 于 10.0 mL 容量瓶中,用正己烷定容得到标准曲线系列溶液梯度分别为 0.0、5.0、10.0、20.0、50.0、80.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3.2 样品前处理

磨口玻璃瓶采集水样,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存^[12]。

国标中用 70 mL 萃取液萃取 3 次成本消耗大,萃取步骤繁琐,根据王佳等^[13]实验结果表明样品量:萃取剂等于 5:1($V:V$)时就能达到最大效果的萃取程度,并且单次萃取可以得到相同的实验效果。因此量取 100.0 mL 水样于分液漏斗中,用 20.0 mL 石油醚萃取,充分振荡 15 s 排气,重复振荡 3 次静置分层后,收集有机相,萃取液经无水硫酸钠(使用前 350 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 3 h)脱水后,氮吹(温度 50 $^{\circ}\text{C}$)至近干,定容至 2.0 mL 供测定使用。

3 结果与分析

3.1 条件优化

为了更好地分离效果和缩短出峰时间使用程序升温。本实验进样口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$,色谱柱初始温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 5.0 min,分流进样分流比 5:1,流速 1.0 mL/min,检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。结果表明样品拖尾严重结果如图 1,将分流比调整为 10:1,流速 1.2 mL/min 进样口温度调整为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。同时因在实际样品中化合物组成分复杂,在保证目标峰出峰的条件下可以增加程序升温条件,调整为初始温度 200 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 5.0 min,再以 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以保证色谱柱和检测器无组分残留,样品之间无相互干扰。结果表明样品出峰结果可满足实验要求结果如图 2。

3.2 标准曲线、检出限和精密度

空白样品测定 11 次得平均信噪比,按 2 倍信噪比值

与灵敏度的比值计算仪器检出限^[14]: $D = \frac{2N \times Q}{I}$

(D =检出限, N =噪声, Q =进样量, I =信号响应值)。试验方法精密度与准确度试验的测定,重复测定 5.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度 7 次,计算相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD),标准曲线、检出限和精密度结果见表 1。

3.3 加标回收率试验

按试验方法在空白样品中分别添加低、高浓度标准溶液,然后进行萃取,每个样品平行测定 7 次,计算平均加标回收率^[15-17],结果见表 2,回收率与相对标准偏差均符合常规检测要求。

3.4 实际样品检测

本次实验室检测水样中均无六六六、滴滴涕检出。

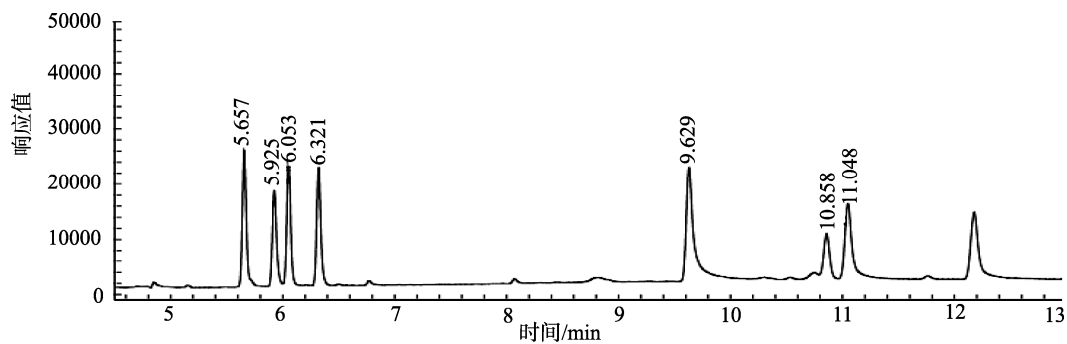


图 1 优化前的 8 种有机氯的标准色谱图

Fig.1 Standard chromatogram of 8 organochlorines before optimization

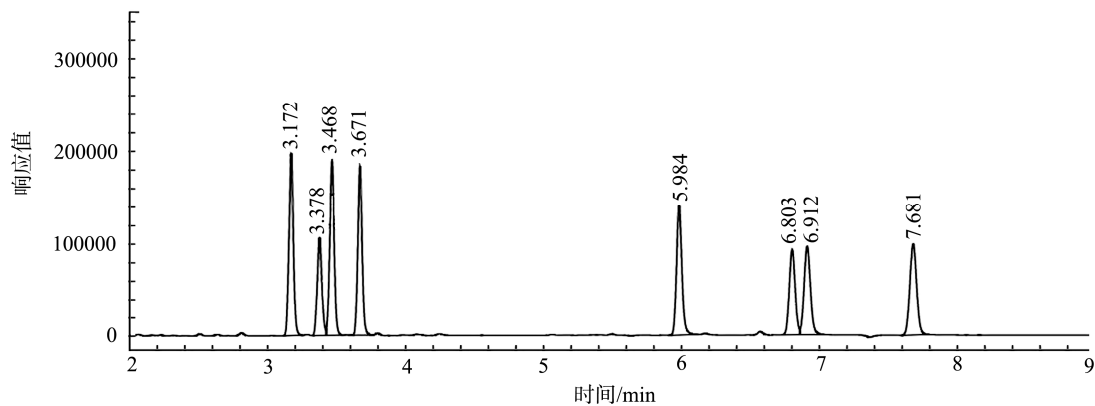


图 2 优化后的 8 种有机氯的标准色谱图

Fig.2 Standard chromatogram of 8 organochlorines after optimization

表 1 8 种有机氯的线性方程、相关系数检出限与重复性

Table 1 Linear equations, correlation coefficients, detection, repeatability of eight organochlorines						
化合物	保留时间/min	线性方程	相关系数 r	检出限/($\mu\text{g/L}$)	相对平均偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD%
α - 666	3.171	$Y=9480.4X-7425.31$	0.9992	0.008	1.11	1.29
β - 666	3.378	$Y=8857.7X+2367.7$	0.9995	0.007	0.80	0.94
γ - 666	3.468	$Y=4865.9X+12235.5$	0.9997	0.010	0.55	0.63
δ - 666	3.671	$Y=8458.4X-1846.4$	0.9995	0.008	0.59	0.69
ρ,ρ' - DDE	5.984	$Y=8141.6X-1870.4$	0.9992	0.008	0.96	1.13
o,ρ' - DDT	6.80	$Y=5521.9X+10545.4$	0.9996	0.010	1.87	2.11
ρ,ρ' - DDD	6.912	$Y=6077.4X+16469.4$	0.9998	0.007	0.20	0.25
ρ,ρ' - DDT	7.681	$Y=6951.1X+11028.3$	0.9995	0.008	1.38	1.97

表 2 8 种有机氯的加标回收率($n=7$)

Table 2 Standard recoveries of 8 organochlorines($n=7$)						
化合物	低浓度加标回收(20.0 $\mu\text{g/L}$)			高浓度加标回收(50.0 $\mu\text{g/L}$)		
	平均测定值	回收率/%	RSD/%	平均测定值	回收率/%	RSD/%
α - 666	19.85	99.25	0.43	44.86	89.72	0.69
γ - 666	18.31	91.55	1.17	48.46	96.92	1.56
β - 666	19.24	96.20	0.72	42.79	85.58	1.40
δ - 666	20.28	101.4	1.56	42.55	85.10	0.61
ρ,ρ' - DDE	18.27	91.35	0.95	46.94	93.88	1.66
o,ρ' - DDT	19.14	95.70	0.74	48.09	96.18	1.38
ρ,ρ' - DDD	18.92	94.60	1.78	46.69	93.38	1.74
ρ,ρ' - DDT	21.17	105.85	0.81	46.18	92.36	2.68

4 结 论

与 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中 1.2 毛细管柱气相色谱测定方法相比, 样品萃取浓缩处理, 经程序升温可大大缩短出峰时间, 在 8 min 内 8 种物质全部出峰。对空白样品进行加标回收试验得到 α -666、 γ -666、 β -666、 δ -666、 ρ , ρ' -DDE、 α , ρ' -DDT、 ρ , ρ' -DDD、 ρ , ρ' -DDT 的加标回收率为 85.10%~105.85%, 相对标准偏差为 0.43%~2.68%, 同时在萃取的过程中加入适量的氯化钠, 可提高实验加标回收率。实验标准曲线相关系数都大于 0.999, 在精密度实验中相对标准偏差为 0.25%~2.11%, 可满足实验要求。实验得六六六、滴滴涕检出限均为 0.007 $\mu\text{g/L}$, 小于 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中六六六检出限 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、滴滴涕检出限 0.020 $\mu\text{g/L}$ 。所以该方法试验分离效果更好, 灵敏度更高, 重复性良好, 准确度高, 可以满足日常实验室水样中六六六和滴滴涕的测定, 同时也为六六六和滴滴涕的检测提供了技术参考。

参考文献

- [1] 李琰, 丁克颖, 宁文吉, 等. 吹扫捕集-气质联用法同时测定生活饮用水中 86 种挥发性有机物[J]. 环境与职业学, 2017, 34(4): 341-349.
Li Y, Ding KY, Ning WJ, *et al.* Simultaneous determination of 86 volatile organic compounds (vocs) in drinking water by purging, collecting and temperament-based method [J]. Environ Occupat, 2017, 34(4): 341-349.
- [2] 林杰. 生活饮用水中 22 种挥发性有机物检测方法优化[J]. 环境科学导刊, 2013, 32: 103-106.
Lin J. optimization of 22 volatile organic compounds in drinking water [J]. J Environ Sci, 2013, 32: 103-106.
- [3] Bai Y, Zhou L, Li J. Organochlorine pesticide (HCH and DDT) residues in dietary products from Shaanxi province, People's Republic of China [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2006, 76(3): 422-428.
- [4] 毕兴. 气相色谱法分析水质中有机污染物的研究[J]. 环境与发展, 2019, 9: 135-135.
Bi X. Analysis of organic pollutants in water quality by gas chromatography [J]. Environ Dev, 2019, 9: 135-135.
- [5] 陈君君, 徐凤. 生活饮用水中挥发性有机物检测方法的研究[J]. 中国城乡企业卫生, 2019, 4: 81-83.
Chen JJ, Xu F. Detection method of volatile organic compounds in drinking water [J]. Urban Rural Enterpr Hyg China, 2019, 4: 81-83.
- [6] Mader BT, Pankow JF. Gas/solid partitioning of semi-volatile organic compounds (SOCs) to air filter. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOCs and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filters and quartz filters [J]. Environ Sci Technol, 2011, 35(17): 3422-3432.
- [7] 杨抗震. 食品中六六六和滴滴涕残留检测方法研究进展[J]. 北京农业, 2012, (3): 108-109.
Yang KZ. Progress in the detection of residues of BHC and DDT in food [J]. Beijing Agric, 2012, (3): 108-109.
- [8] 沈俊毅, 王丹侠. 毛细管 GC 法测定生活饮用水中六六六、滴滴涕含量的不确定度评定[J]. 现代科学仪器, 2019, (2): 72-77.
Shen JY, Wang DX. Uncertainty assessment of determination of BHC&DDT in drinking water by capillary GC [J]. Mod Sci Instrum, 2019, (2): 72-77.
- [9] GB/T 5750. 9-2006 生活饮用水标准检验方法 农药指标[S].
GB/T 5750. 9-2006 Drinking water standard test method-Pesticide index [S].
- [10] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Sanitary standards for drinking water [S].
- [11] 赵薇. 毛细管柱气相色谱法测定六六六、滴滴涕[J]. 科技风, 2018, (8): 81-82.
Zhao W. Determination of BHC&DDT by capillary column gas chromatography [J]. Technol Wind, 2018, (8): 81-82.
- [12] 吕波. 水质环境检测中样品采集及保存过程中的质量控制方法研究[J]. 环境与发展, 2018, 30(7): 138.
Lv B. Study on quality control method of sample collection and preservation in water quality environmental testing [J]. Environ Dev, 2018, 30(7): 138.
- [13] 王佳, 王珊, 郭爽, 等. 生活饮用水中六六六、滴滴涕、六氯苯测定方法的优化[J]. 环境保护科学, 2020, 46(2): 103-108.
Wang J, Wang S, Guo S, *et al.* Optimization of determination methods of BHC&DDT in drinking water [J]. Sci Environ Protect, 2020, 46(2): 103-108.
- [14] 徐存宽. 简述气相色谱仪的检出限[J]. 粮油食品科技, 2009, 17(5): 36-37.
Xu CK. Detection limit of gas chromatograph [J]. Grain, Oil Food Sci Technol, 2009, 17(5): 36-37.
- [15] 李德春, 傅凯文, 李雅妍, 等. 加标回收法在环境水质低浓度样品分析过程中的应用[J]. 中国高新技术企业, 2016, 27: 83-85.
Li DC, Fu KW, Li YY, *et al.* Application of additive standard recovery method in the analysis of environmental water quality samples with low concentration [J]. Chin High-Tech Enterpr, 2016, 27: 83-85.
- [16] 马晓燕. 毛细管柱气相色谱法测定水中丙酰胺[J]. 环境与发展, 2018, 12: 120-121.
Ma XY. Determination of acrylamide in water by capillary gas chromatography [J]. Environ Dev, 2018, 12: 120-121.
- [17] 汪庆, 宋盼盼, 邵玲. 水质检测中加标回收率计算方法探讨[J]. 人民长江, 2014, 45(18): 74-76.
Wang Q, Song PP, Tai L. Method of calculating the standard recovery rate in water quality detection [J]. People's Yangtze River, 2014, 45(18): 74-76.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



张彦飞, 助理工程师, 主要研究方向:
为食品、环境检测。
E-mail: 2270577369@qq.com



宋勇强, 硕士, 高级工程师, 主要研究
方向为食品微生物学。
E-mail: syq553473975@163.com