

关键词

全自动固相萃取；气相色谱-质谱；有机氯农药

介绍

有机氯农药是指用于防治植物病、虫害的药物成分中含有氯元素的有机化合物。主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。前者如使用最早、应用最广的杀虫剂DDT和六六六，以及杀螨剂三氯杀螨砒、三氯杀螨醇等，杀菌剂五氯硝基苯、百菌清、道丰宁等；后者如作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂等。此外以松节油为原料的茚烯类杀虫剂、毒杀芬和以萘烯为原料的冰片基氯也属于有机氯农药。有机氯农药品种多、用途广，在农业生产中得到广泛应用，但同时也成为了水源尤其是地下水中农药残留污染的主要来源之一，因此检测水中的农药残留具有重要意义。

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》，采用睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪对水中的有机氯农药和氯苯类化合物进行富集，实现了水中痕量有机氯农药和氯苯类化合物的检测。在0.025 $\mu\text{g/L}$ 的加标水平下，样品回收率在70.5-105.3%之间，RSD值小于10%，表明该方法满足生活饮用水、地表水、地下水和海水中有机氯农药和氯苯类化合物的检测。

1. 仪器与耗材

仪器和耗材

睿科 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪；
 睿科 EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪；
 睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站；
 GC-MS, Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪；
 C₁₈ 固相萃取柱 (RayCure, 500mg/6mL, 货号: RC-204-16004)；
 气相色谱柱: HP-5MS 气相色谱柱 (60m×0.25mm×0.25 μm)

试剂

甲醇 (HPLC)；二氯甲烷 (HPLC)；乙酸乙酯 (HPLC)；正己烷 (HPLC)；超纯水

2. 样品前处理

标准曲线配制

使用睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站实现标准品的全自动化配制, 可将购买的混合标液 (100mg/L) 通过工作站的稀释模式, 配制成浓

度为 1mg/L 的工作中间液, 通过程序设置, 吸取该工作液, 配制一条浓度分别为 1.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10.0 μg/L, 50 μg/L 和 100 μg/L 的标准工作曲线。



图-1 Auto Prep 200 的液体配标程序

固相萃取条件

全自动固相萃取仪	睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪
固相萃取柱	C ₁₈ 固相萃取柱 (RayCure, 500mg/6mL)
活化	乙酸乙酯、甲醇、水
淋洗	水
洗脱	乙酸乙酯, 二氯甲烷



睿科 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

样品富集与净化

取 200 mL 水样，加入 10 mL 甲醇助溶，振荡混匀。活化：固相萃取小柱分别用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 甲醇和 10 mL 水以 5 mL/min 速度活化。上样：以 10 mL/min 的速度上样 200 mL。淋洗：10 mL 水以 10 mL /min 速度淋洗柱子。吹干：调节氮气压

力为 25 psi，时间为 30 min，吹干小柱中残留的水分。洗脱：分别用 2.5 mL 乙酸乙酯和 5 mL 的二氯甲烷以 2 mL/min 速度洗脱，收集洗脱液。详细步骤见图-2。

图-2 Fotector Plus 水中有有机氯农药和氯苯类化合物固相萃取方法

命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
活化	乙酸乙酯	有机废液	5	5	1.6
活化	甲醇	有机废液	5	5	1.4
活化	水	废水	5	10	2.6
大体积上样		废水	10	220	33.3
淋洗	水	废水	10	10	1.6
气推		废水	80	20	1.6
吹干					30
清洗注射泵	甲醇		40	3	0.5
清洗注射泵	乙酸乙酯		40	2	0.5
洗脱	乙酸乙酯	收集	2	2.5	1.7
暂停					3
洗脱	二氯甲烷	收集	2	5	3.3
气推		收集	2	3	2
气推		收集	60	10	1
结束					

浓缩

用睿科 EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪在 40° C 的条件下将洗脱液浓缩至约 1.0mL, 加入 5 mL

正己烷，继续浓缩至 1 mL，转移至进样小瓶上机检测。

3. 检测条件

气相色谱-质谱联用条件

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析，SIM 选择离子模式进行定量分析，选择离子见表-1。

GC-MS 检测条件：进样口温度 280 °C，不分流进样，进样量 1.0 μL；载气为高纯氦气，恒压模式；电子轰击电离源（EI），离子源温度 230 °C，接口（传输线）温度 280 °C，质量分析器温度

150 °C，溶剂延迟时间 3 min。

GC 程序升温程序：初始温度 70 °C，保持 2 min；以 25 °C/min 速度升温至 150 °C；以 3 °C/min 速度升温至 200 °C；以 8 °C/min 速度升温至 280 °C 保持 2 min。

表-1 有机氯农药和氯苯类化合物的定量离子和定性离子

编号	化合物名称	保留时间(min)	目标离子	辅助离子
1	α-六六六	4.51	181	219、109
2	六氯苯	4.97	284	142
3	β-六六六	5.12	181	109
4	γ-六六六	5.24	181	111
5	δ-六六六	5.51	220	181、111
6	百菌清	5.86	266	264、268
7	七氯	6.37	100	272、65、109
8	艾氏剂	7.07	66	91、79、220
9	环氧七氯	8.86	81	183、217、353
10	γ-氯丹	11.73	375	237
11	硫丹 1	12.05	241	195
12	α-氯丹	13.14	375	237
13	o,p'-DDE	16.31	246	318
14	p,p'-DDE	16.37	246	318、176
15	狄氏剂	18.21	79	81
16	硫丹 2	23.76	195	237、159、195
17	异狄氏剂	25.45	81	67
18	p,p'-DDD	25.36	235	165
19	o,p'-DDT	25.44	235	165、199
20	p,p'-DDT	26.69	235	165

色谱图

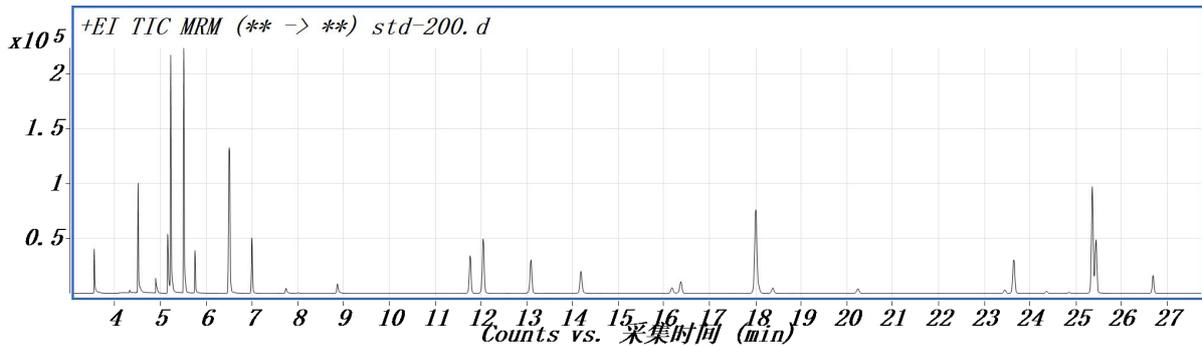


图-3 有机氯类农药和氯苯类化合物的色谱图(200 μg/L)

4. 方法可行性验证

为了验证该方法的回收率，本实验向纯净水(200 mL)中加入有机氯农药和氯苯类化合物混标(100 μg/L, 50 μL)进行加标回收验证(n=3)，实验

结果如表-2 所示。大部分有机氯农药和氯苯类化合物的回收率在 70%-110%之间，相对标准偏差小于 10%，满足标准对加标回收率的要求。

表-2 有机氯农药和氯苯类化合物的加标回收率及 RSD 值(0.025 $\mu\text{g/L}$)

编号	化合物名称	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	Avg (%)	RSD (%)
1	α -六六六	83.06	90.40	84.33	85.93	4.57
2	六氯苯	71.35	73.98	76.37	73.90	3.40
3	β -六六六	86.52	90.46	89.55	88.84	2.32
4	γ -六六六	89.46	81.09	90.53	87.03	5.94
5	δ -六六六	80.76	87.20	88.47	85.48	4.84
6	百菌清	78.65	82.02	77.65	79.44	2.88
7	七氯	68.03	72.32	70.80	70.38	3.09
8	艾氏剂	50.34	53.87	47.90	50.70	5.92
9	环氧七氯	86.64	81.23	80.12	82.66	4.22
10	γ -氯丹	52.45	57.40	53.87	54.57	4.67
11	硫丹 1	81.98	85.09	80.76	82.61	2.70
12	α -氯丹	54.09	51.98	50.38	52.15	3.57
13	o,p'-DDE	86.98	88.04	82.09	85.70	3.70
14	p,p'-DDE	70.54	73.87	72.09	72.17	2.31
15	狄氏剂	85.87	78.65	80.23	81.58	4.65
16	硫丹 2	89.65	80.76	83.76	84.72	5.34
17	异狄氏剂	109.65	112.76	115.73	112.71	2.70
18	p,p'-DDD	75.78	71.42	70.76	72.65	3.75
19	o,p'-DDT	70.65	68.53	72.04	70.41	2.51
20	p,p'-DDT	71.76	76.98	75.23	74.66	3.56

5. 结果与讨论

由于大部分有机氯农药和氯苯类化合物在水中的溶解度比较低，在进行高浓度加标实验时易在样品瓶壁上吸附，在全自动固相萃取仪将水样抽干后，可以用二氯甲烷或乙酸乙酯清洗瓶壁，与洗脱

液合并过无水硫酸钠后再浓缩。

在用氮气将固相萃取柱吹干的过程中，不同品牌的柱子吹干时间有所差异，若发现洗脱液中有水分残留，可以将吹干时间适当延长。

6. 总结

标准曲线的配制使用睿科 AP 200 全自动液体样品处理工作站，可实现混标制备、标准曲线制备、样品添加和分液等液体样品处理功能，全程无需人员值守。

净化过程采用睿科 Fotector Plus 高通量全自

动固相萃取仪，多个通道同步进行萃取，处理样品通量高。同时搭配睿科 Auto EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪进行浓缩，准确性和平行性均满足实验要求，而且能够到无人值守，夜间也可以运行，大幅提高了工作效率。



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年8月版