

溶剂效应对有机氯农药测定的影响研究

杨玖, 刘鑫
(攀枝花市环境监测中心站, 四川 攀枝花 617000)

摘要:采用气相色谱-质谱法(GC-MS)研究了不同溶剂对有机氯农药测定的影响。结果表明,有机氯农药在不同溶剂中的GC-MS响应值是有差异的,但保留时间不变,且随着有机氯农药质量浓度的增加,这种溶剂效应对大部分有机氯农药的作用减弱。经分析溶剂的极性对有机氯农药测定有显著的影响。

关键词:溶剂效应;有机氯农药;气相色谱-质谱法

中图分类号:O657.7⁺¹ 文献标志码:B 文章编号:1674-6732(2017)06-0036-04

Effect of Solvent Effects on Organochlorine Pesticides Detected

YANG Jiu, LIU Xin
(Panzhihua Environmental Monitoring Station, Panzhihua, Sichuan 617000, China)

Abstract: The effects of different solvents on the response of organochlorine pesticides were studied by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the different solvents had obvious effects on gas chromatographic responses in the determination of organochlorine pesticide, however, the retention time didn't change. With the concentration of organochlorine pesticides increasing, the solvent effects on some organochlorine pesticides reduced. And the polarity of the injection solvents had obvious effects on gas chromatographic responses in the determination of organochlorine pesticide.

Key words: Solvent effect; Organochlorine pesticide; Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

溶剂效应是指同一物质在不同极性的溶剂中,由于溶剂和溶质之间相互作用,使得化学平衡、化学反应速度、溶质的波谱特征及其他化学性质发生改变的一种效应^[1-2]。有机氯农药是一类持久性有机污染物,具有亲脂性和“三致效应”,可通过食物链富集,对人类和动物产生潜在危害^[3-4]。

目前,有机氯农药的分析主要是气相色谱法(GC)及气相色谱-质谱法(GC-MS)。分析时,进样溶剂需满足不同类型样品中有机氯农药提取、样品准备及GC-MS分析的要求^[5]。然而在实际分析时,所涉及的实际样品、考核样及标准样品溶剂多种多样,如实际样品经过前处理后溶剂一般为二氯甲烷、正己烷,考核样品溶剂通常为甲醇,而国内外标准物质溶剂常用的则有甲醇、异辛烷、正己烷、乙腈、苯、甲苯等。有机物溶于不同溶剂中在GC-MS上的响应值会有差异,对于有机溶液标准物质来说,溶剂的类型可能会影响标准物质在稀释时的溶解性,或造成与实际样品在仪器灵敏度响应方面的差异,所以溶剂选择不当会引发色谱及质谱

响应的异常从而影响样品的准确定量。范苓等^[6]研究了溶剂对间二氯苯气相色谱行为的影响,发现间二氯苯在甲醇和异辛烷溶剂中的色谱行为有差异,保留时间不受影响,但峰高有变化。于交远等^[7]研究了溶剂效应对林丹测定的影响,发现用气相色谱质谱仪分析林丹时溶剂效应对测定结果产生的影响不大。而宋淑玲等^[8]人的研究表明溶剂的极性对有机氯农药的响应值有显著的影响。

为了研究不同极性溶剂对有机氯农药GC-MS行为的影响,根据实际样品通用溶剂,选择常用的甲醇、二氯甲烷和正己烷溶剂为研究对象,比较不同溶剂对有机氯农药测定的影响,为准确分析有机氯农药提供参考。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪(美国

收稿日期:2017-07-19;修订日期:2017-09-11
作者简介:杨玖(1989—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

Agilent 公司),EI 源,带分流/不分流进样口。7693 自动进样器(美国 Agilent 公司)。10 和 50 μL 微量注射器。

标准物质:有机氯农药混合标准溶液 GBW(E)060133(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT),介质为甲醇与甲苯(4:1),质量浓度为 50 mg/L,不确定度为 2%,购自中国计量科学研究院。农药标准样品:GSB05-2276-2008~GSB05-2283-2008,溶质分别为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT,介质均为正己烷,质量浓度均为 100 mg/L,购自农业部环境保护科研监测所。

环境标准样品:8 种有机氯农药混合(I) 334806(质控样),介质为甲醇,其中溶质 α -HCH 为 (15.8 ± 2.2) mg/L, β -HCH 为 (30.5 ± 3.2) mg/L, γ -HCH 为 (14.3 ± 2.3) mg/L, δ -HCH 为 (14.2 ± 1.9) mg/L, p,p' -DDE 为 (17.2 ± 2.5) mg/L, p,p' -DDD 为 (15.5 ± 2.0) mg/L, o,p' -DDT 为 (19.2 ± 2.5) mg/L, p,p' -DDT 为 (17.6 ± 1.9) mg/L,购自环境保护部标准样品研究所。甲醇、正己烷、二氯甲烷均为色谱纯。

1.2 色谱分析条件

DB-5 毛细管色谱柱(非极性色谱柱),柱长 30 m,柱内径 0.25 mm,液膜厚度 0.25 μm ;进样口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$;接口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$;柱温 100 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 260 $^{\circ}\text{C}$ (3 min);溶剂延长时间 5 min;进样量 1 μL ;分流进样,分流比为 5:1;MS 检测,选择离子监测模式(SIM)检测。各化合物的保留时间及定性离子见表 1。

表 1 各目标物测定的保留时间和特征离子			
化合物	保留时间/min	目标离子	辅助离子
α -HCH	6.474	181	219, 109
β -HCH	6.769	181	109
γ -HCH	6.474	181	219, 109
δ -HCH	7.287	219	181, 109
p,p' -DDE	10.104	246	318
p,p' -DDD	10.844	235	237, 165
o,p' -DDT	10.897	235	165
p,p' -DDT	11.548	235	165

2 结果与分析

2.1 不同溶剂对有机氯农药色谱行为的影响

2.1.1 不同溶剂对有机氯农药最高峰值的影响

其他条件保持一致,采用气相色谱-质谱法选择离子模式(SIM)检测,比较不同溶剂对有机氯农药最高色谱峰值的影响,结果见图 1。由图可知,相同浓度的有机氯农药在不同溶剂中,最高峰值有明显的差异: β -HCH 和 p,p' -DDE 在甲醇中最高峰值最大, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 在二氯甲烷溶剂中的最高峰值高于在正己烷溶剂中的最高峰值,而 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 在正己烷溶剂中的最高峰值则高于在二氯甲烷溶剂中的最高峰值,这说明不同溶剂对有机氯农药的色谱行为有一定的影响。同时在甲醇溶剂中,SIM 图中出现了许多杂峰,基线与其他两种溶剂相比不稳定, δ -HCH 与 p,p' -DDT 峰最高值最低,容易造成定量不准确。此外,不同有机氯农药在同一溶剂中的最高峰值也不一样:甲醇溶剂中,其大小顺序为 β -HCH > α -HCH > γ -HCH > δ -HCH, p,p' -DDE > p,p' -DDD > o,p' -DDT > p,p' -DDT;二氯甲烷溶剂中,其大小顺序为 α -HCH > β -HCH > γ -HCH > δ -HCH, p,p' -DDE > p,p' -DDD > o,p' -DDT > p,p' -DDT;正己烷溶剂中,其大小顺序为 α -HCH > β -HCH > γ -HCH > δ -HCH, p,p' -DDE > p,p' -DDD > o,p' -DDT > p,p' -DDT。

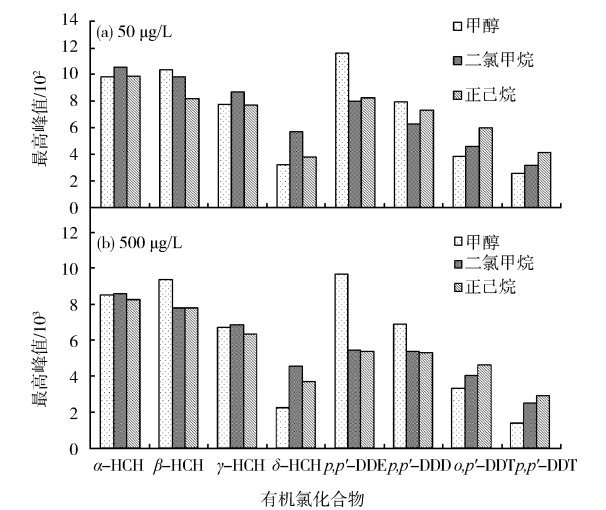


图 1 有机氯农药在不同溶剂中最高峰值的变化

2.1.2 不同溶剂对机氯农药峰面积的影响

其他条件保持一致,采用气相色谱-质谱法选

择离子模式 (SIM) 检测, 比较不同溶剂对有机氯农药峰面积的影响, 结果见表 2。

由表 2 可知, 有机氯农药在二氯甲烷与甲醇的峰面积比值中, δ -HCH 和 p,p' -DDE 峰面积比值差异较大, δ -HCH 峰面积比值 >1 , 最高达到 2.5 以上; p,p' -DDE 峰面积比值 <1 , 最低达到 0.54; o,p' -DDT 峰面积比值随浓度的增大而降低; α -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDD 在 150 $\mu\text{g/L}$ 时, 峰面积比值最大, 随后降低并趋于稳定。

在二氯甲烷与正己烷的峰面积比值中, p,p' -DDT 和 δ -HCH 峰面积比值差异较大, δ -HCH 在二氯甲烷中的峰面积值与在正己烷中峰面积值的比值最高可达 1.82, p,p' -DDT 在正己烷中的峰面积值与在二氯甲烷中的峰面积值的比值最高可达 3.84; δ -HCH 峰面积比值随着质量浓度的增大而

降低, p,p' -DDE 峰面积比值在 100 $\mu\text{g/L}$ 时最大, 随后趋于稳定, 其他目标化合物在 100 $\mu\text{g/L}$ 时最低, 随后上升趋于稳定。

在甲醇与正己烷峰面积比值中, p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 峰面积比值差异较大, p,p' -DDE 峰面积比值 >1 , 最高达到 1.83, p,p' -DDT 峰面积比值 <1 , 最低达到 0.20; p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 峰面积比值随着浓度的增加而增大, 随后趋于稳定, α -HCH、 p,p' -DDT、 β -HCH、 γ -HCH、 o,p' -DDT 在 100 $\mu\text{g/L}$ 时峰面积比值最小, 随后趋于稳定 (除 β -HCH 外)。

几种溶剂的极性顺序由大到小为甲醇 $>$ 二氯甲烷 $>$ 正己烷, 结合表 2 可发现, DB-5 柱检测有机氯农药的响应值随溶剂极性的变化而不同, 这与张晓然^[9]的研究结果一致。

表 2 不同质量浓度的有机氯农药在不同溶剂中所对应峰面积的比值^①

化合物	50 $\mu\text{g/L}$			100 $\mu\text{g/L}$			150 $\mu\text{g/L}$			200 $\mu\text{g/L}$			300 $\mu\text{g/L}$			400 $\mu\text{g/L}$			500 $\mu\text{g/L}$		
	x/y	x/z	y/z	x/y	x/z	y/z	x/y	x/z	y/z	x/y	x/z	y/z	x/y	x/z	y/z	x/y	x/z	y/z	x/y	x/z	y/z
α -HCH	1.11	1.12	1.01	1.10	0.92	0.84	1.15	1.20	1.04	1.05	1.14	1.08	1.06	1.12	1.06	1.05	1.13	1.08	1.01	1.06	1.06
β -HCH	1.00	1.23	1.23	0.97	1.01	1.04	0.98	1.16	1.18	0.91	1.05	1.16	0.91	1.04	1.15	0.92	1.06	1.16	0.69	1.00	1.44
γ -HCH	1.23	1.19	0.97	1.17	0.99	0.84	1.22	1.22	1.00	1.09	1.13	1.03	1.09	1.12	1.03	1.09	1.14	1.05	1.04	1.07	1.03
δ -HCH	2.62	1.82	0.70	2.67	1.73	0.65	2.79	1.59	0.57	2.41	1.48	0.61	2.36	1.38	0.59	2.19	1.42	0.65	2.18	1.32	0.60
p,p' -DDE	0.66	0.94	1.43	0.65	1.20	1.83	0.65	1.16	1.80	0.60	1.09	1.80	0.59	1.07	1.83	0.59	1.06	1.81	0.54	0.99	1.82
p,p' -DDD	0.85	0.85	1.00	0.82	0.75	0.92	0.87	0.99	1.14	0.83	1.00	1.21	0.81	1.00	1.23	0.82	1.06	1.29	0.79	1.02	1.29
o,p' -DDT	1.81	0.70	0.39	1.67	0.60	0.36	1.59	0.82	0.51	1.55	0.84	0.54	1.40	0.86	0.61	1.36	0.88	0.65	1.40	0.86	0.61
p,p' -DDT	1.63	0.32	0.20	1.18	0.26	0.22	1.11	0.31	0.28	1.08	0.34	0.31	1.02	0.35	0.35	1.06	0.37	0.35	1.04	0.37	0.35

① x 代表目标物在二氯甲烷中的峰面积, y 代表目标物在甲醇中的峰面积, z 代表目标物在正己烷中的峰面积。

2.2 不同溶剂对有机氯农药标准曲线及相关系数的影响

分别以二氯甲烷、甲醇和正己烷为溶剂, 先将有机氯混合标准溶液 (GBW (E) 060133) 稀释成 10 mg/L 的中间液, 再将中间液配置成各目标化

物质质量浓度分别为 50, 100, 150, 200, 300, 400 和 500 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液系列, 按照 1.2 条件进行分析, 绘制各目标化合物在二氯甲烷、甲醇和正己烷为溶剂情况下的标准曲线, 结果见表 3。

表 3 有机氯农药在不同溶剂中的标准曲线及相关系数

化合物	正己烷		甲醇		二氯甲烷	
	标准曲线	相关系数	标准曲线	相关系数	标准曲线	相关系数
α -HCH	$y = 8.359 x$	0.997 8	$y = 8.847 x$	0.999 8	$y = 9.183 x$	0.999 6
β -HCH	$y = 6.922 x$	0.999 4	$y = 8.001 x$	0.999 8	$y = 7.150 x$	0.999 4
γ -HCH	$y = 7.351 x$	0.998 6	$y = 7.572 x$	0.999 7	$y = 8.136 x$	0.999 5
δ -HCH	$y = 3.854 x$	0.999 2	$y = 2.367 x$	0.997 9	$y = 5.331 x$	0.999 7
p,p' -DDE	$y = 7.326 x$	0.999 1	$y = 13.29 x$	0.999 7	$y = 7.612 x$	0.998 8
p,p' -DDD	$y = 7.436 x$	0.998 5	$y = 9.36 x$	0.999 3	$y = 7.576 x$	0.999 5
o,p' -DDT	$y = 6.399 x$	0.997 9	$y = 3.905 x$	0.997 8	$y = 5.485 x$	0.999 4
p,p' -DDT	$y = 4.403 x$	0.999 0	$y = 1.51 x$	0.998 6	$y = 1.58 x$	0.999 7

由表 3 可见,各有机氯农药在 50 ~ 500 μg/L 范围内均线性良好,相关系数 r 均 >0.995 ,但同一有机氯农药在不同溶剂中标准曲线的斜率值存在差异。其中, p,p' -DDE、 β -HCH 和 p,p' -DDD 的标准曲线斜率值在甲醇溶剂中最大,其次为在二氯甲烷中,在正己烷中最小; o,p' -DDT、 p,p' -DDT 标准曲线斜率值在正己烷中最大; α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 标准曲线斜率值则在二氯甲烷中最大。

2.3 不同溶剂对有机氯农药测定精密度与准确度的影响

将质控样品(8 种有机氯农药混合(I) 334806)分别用甲醇、正己烷和二氯甲烷溶剂稀释 100 倍后测定,每个样品平行测定 6 次,质控样品质量浓度结果见图 2。

由图 2 可知,测定结果相对标准偏差均 $<5\%$, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 p,p' -DDE 在二氯甲烷溶剂中测定平均值最低; δ -HCH 在正己烷溶剂中测定平均值最低; o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 在甲醇溶剂中测定的平均值最低,且在甲醇溶剂中其平均值未在标准值误差范围内,而在正己烷、二氯甲烷溶剂中测定平均值均在标准值误差范围内,符合测定要求,这表明二氯甲烷、正己烷均能作为稀释溶剂对质控样品进行测定。

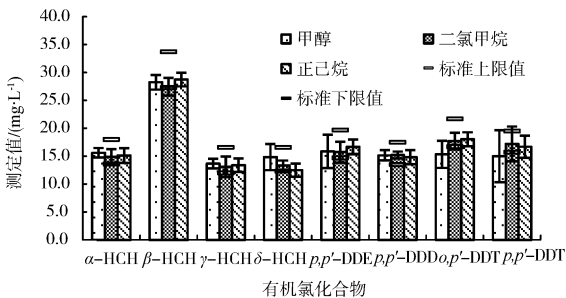


图 2 不同溶剂对有机氯农药质控样测定的影响

3 讨论

研究结果表明同一有机氯农药在不同溶剂中气相色谱-质谱测定的响应值存在差异,说明溶剂效应对分析测定结果存在一定的影响。

通过分析,3 种溶剂的极性大小存在差异,其极性大小顺序为:甲醇 $>$ 二氯甲烷 $>$ 正己烷,说明溶剂的极性对有机氯农药的响应值有显著影响。

具体分析造成有机氯农药在不同溶剂中测定差异的原因:一是由于甲醇极性很强,会造成汽化室内活性位点的暴露,使某些待测组分被活性位点吸附,而导致该部分待测物响应值明显低于其在其他溶剂相中的响应值^[7];二是由于 DB-5 毛细管色谱柱为非极性柱,对甲醇的作用有一定的影响。

4 结语

研究了溶剂效应对有机氯农药测定的影响。结果表明,有机氯农药在不同溶剂中的响应值是有差异的,但保留时间一致,且随着有机氯农药质量浓度的增加,这种溶剂效应对部分有机氯农药的作用会减少。

在实际分析中建议:(1)在配置标准物质时,可根据所测目标化合物选择合适的溶剂,尽量选用与待测物原溶剂极性一致或尽可能接近的溶剂,消除溶剂效应引入的系统误差。(2)标准曲线所用溶剂与待测定样品中的溶剂保持一致。(3)测定有机氯农药时,要根据色谱柱的极性选择合适的溶剂,尽量不采用极性较大的溶剂,避免对色谱柱产生损坏。

[参考文献]

[1] 许琳,孟双明. 溶剂效应对有机反应活性的影响[J]. 通化师范学院学报,2001,22(2):44-47.

[2] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,等. 基础有机化学[M]. 3 版. 高等教育出版社,2005,24-26.

[3] 朱忠林. 农药污染与人体健康[J]. 环境保护,1994(6):45-47.

[4] 史双昕,黄业茹. 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):194-197.

[5] MAŠTOVSKÁ K, LEHOTAY S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multi-class pesticide residues[J]. Journal of Chromatography A,2004,1040(2):259-272.

[6] 范苓,朱仁康,王逸虹,等. 溶剂对见二氯苯的气相色谱行为的影响[J]. 苏州职业大学学报,1999(2):64-66.

[7] 于交远,张雪丹,刘立刚,等. 溶剂效应对有机氯农药的影响研究[J]. 科技论坛,2014(11):76.

[8] 宋淑玲,胡蕊蕊,饶竹. 进样溶剂极性对地下水中有有机氯农药色谱行为的影响[J]. 岩矿测试,2009,28(1):21-24.

[9] 张晓然. PAHs 标准物质的时效性及典型有机标准物质的溶剂效应研究[D]. 北京:中国地质大学,2008:44-46.