

分析与监测

## 气相色谱法同时测定水中8种氯苯类化合物和5种农药

余沛芝, 陆坤, 曹荣玉, 顾青清, 许小燕, 汤庆会, 刘玉红  
(苏州工业园区清源华衍水务有限公司 水质中心, 江苏 苏州 215021)

**摘要:** 通过对气相色谱方法和液液萃取方法的优化,建立了水中1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、六氯苯、溴氯菊酯、百菌清、七氯、六六六和滴滴涕的同柱同时检测方法。气相色谱分析采用HP-5色谱柱,进样口/检测器温度均为280℃,检测温度为70~250℃,所有物质在40 min内检出。液液萃取采用环己烷为萃取溶剂。工作曲线内各物质浓度范围为0.05~0.50 mg/L,线性相关系数均不小于0.995 4,方法检出限在0.000 04~0.000 13 mg/L之间,测定结果的精密度在1.35%~4.47%之间。对苏州市某自来水公司的出厂水、水源水水样做了低、中、高三种浓度的加标回收实验,回收率为72.12%~129.4%。

**关键词:** 饮用水; 水源水; 气相色谱; 氯苯类化合物; 溴氯菊酯; 百菌清; 七氯; 六六六; 滴滴涕

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)02-0114-05

## Simultaneous Detection of 8 Chlorobenzenes and 5 Pesticides in Water with Gas Chromatography Spectrometry

YU Pei-zhi, LU Kun, CAO Xing-yu, GU Qing-qing, XU Xiao-yan, TANG Qing-hui, LIU Yu-hong

(Water Quality Center of Suzhou Industrial Park Qingyuan Hong Kong & China Water Co. Ltd., Suzhou 215021, China)

**Abstract:** Through optimization of the gas chromatography spectrometry method and the liquid-liquid extraction method, the simultaneous detection method of several chemicals in the same column in water had been confirmed, which included 1,2-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, 1,3,5-trichlorobenzene, 1,2,3,4-tetrachlorobenzene, 1,2,4,5-tetrachlorobenzene, hexachlorobenzene, deltamethrin, chlorothalonil, heptachlor, benzene hexachloride and dichlorodiphenyltrichloroethane. The operation conditions of the gas chromatography spectrometry method include as follows: HP-5 column, the inlet/detector temperature both were 280℃, detection temperature was 70~250℃, all materials' chromatographic peaks could be found in 40 minutes with cyclohexane as extract solvent. Good linearities ( $\geq 0.9954$ ) of the working curve for all mentioned materials could be obtained with this method, which ranged from 0.05 mg/L to 0.50 mg/L in the condensations. The method detection limits of all materials were between 0.000 04~0.000 13 mg/L, and the RSD of all materials was between 1.35%~4.47%. Recovery tests of these materials were carried out in drinking water and source water from one of Suzhou's water company at low, medium and

high concentrations and finally got 72.12% – 129.4% recoveries which could meet the detection request.

**Key words:** drinking water; source water; gas chromatography spectrometry; chlorobenzenes; deltamethrin; chlorothalonil; heptachlor; benzene hexachloride; dichlorodiphenyltrichloroethane

在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)<sup>[1]</sup>中,氯苯类化合物和溴氰菊酯、百菌清、七氯、六六六、滴滴涕分别作为有机物综合指标和农药指标,被纳入生活饮用水卫生标准的水质非常规指标,并给出了具体的限值,是自来水公司、环境监测站、疾控中心等机构的日常监测项目。在《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5057—2006)<sup>[2]</sup>中,这几类物质分别使用5种不同的前处理方法和检测方法,因此对同一水样中的这些不同物质的检测需要较长的检测时间,当实际待检测水样很多时,需要花费更多的时间、人力、物料成本。

基于国标中这几类物质均采用液液萃取的前处理方法和电子捕获检测器的共同点,笔者采用同一前处理方法和同柱检测方法,对水源水和饮用水中的这些物质在短时间内实现同时检测,可节省检测时间,节约人力、耗材成本。

## 1 实验设备和试剂

### 1.1 实验设备

气相色谱仪:安捷伦 7890A GC System;色谱柱:HP-5(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。快速振荡器:东京理化 MMV-1000W。浓缩仪:美国 Caliper (TurboVap II)。纯水仪:密理博 Milli-Q Direct 8 纯水机。

### 1.2 实验试剂

标准物质:1,2-二氯苯(2 000 mg/L),AccuStandard;1,4-二氯苯(100 mg/L),中国计量科学研究院;1,2,3-三氯苯(1 000 mg/L),环境保护部标准样品研究所;1,2,4-三氯苯(1 000 mg/L),环境保护部标准样品研究所;1,3,5-三氯苯(1 000 mg/L),o2si;1,2,3,4-四氯苯(1 000 mg/L),环境保护部标准样品研究所;1,2,4,5-四氯苯、六氯苯(100 mg/L),AccuStandard;溴氰菊酯(99.6%),中国计量科学院;百菌清(1 000 mg/L),AccuStandard;七氯(100 mg/L),AccuStandard; $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六(50 mg/L),中国计量科学院; $p,p'$ -DDE(50 mg/L),中

国计量科学院; $o,p$ -DDT(50.1 mg/L),中国计量科学院; $p,p'$ -DDD(100 mg/L),AccuStandard; $p,p'$ -DDT(100 mg/L),环境保护部标准样品研究所。

甲醇:色谱纯,默克公司;环己烷:色谱纯,TEDIA公司;石油醚:色谱纯,默克公司;纯水:由密理博 Milli-Q Direct 8 纯水机制备;氯化钠:优级纯,天津光复公司;无水硫酸钠:分析纯,无锡亚盛化工有限公司。

## 2 实验方法

### 2.1 气相色谱条件确认

结合已有方法,根据单标的出峰时间对气相色谱条件进行优化调整,确保各物质能单独出峰,最后得到的气相色谱条件:载气为高纯氮气(氮气纯度>99.999%);气体流量为1.0 mL/min,恒流模式;进样口温度为280℃;进样方式为分流(分流比为5:1),进样量1 μL;柱温箱升温程序为起始温度70℃保持3 min,以10℃/min的速率升至180℃,保持3 min,再以10℃/min的速率升至250℃,保持5 min;检测器温度为280℃。图1为各物质的气相色谱图。

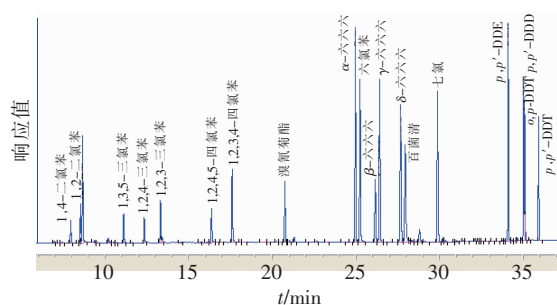


图1 各物质气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of all substances

### 2.2 液液萃取前处理实验条件确认

#### 2.2.1 萃取剂的确定

在GB/T 5057—2006中,这几类物质分别使用了石油醚、二氯甲烷、环己烷作为萃取剂,其中石油醚和环己烷被使用的频率最高,同时由于用二氯甲烷作为水体萃取剂时,常常会出现分层界面不清晰,

不易操作等情况,因此在石油醚和环己烷这两种萃取剂中做选择。以纯水空白实验和同浓度加标回收率作为比对依据,两种萃取剂纯水空白实验的谱图如图2所示。

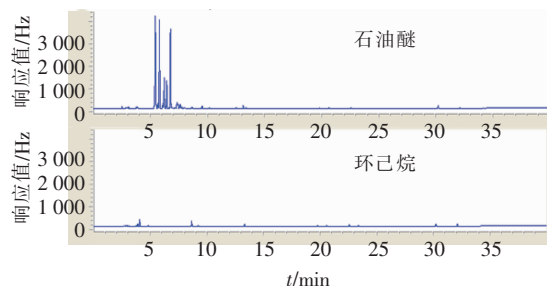


图2 石油醚和环己烷纯水空白实验色谱图比对

Fig.2 Comparison of petroleum ether and cyclohexane chromatogram in pure water blank experiment

由图2可知,使用环己烷作为萃取剂时,空白实验的色谱图杂质峰更少。而同浓度的加标回收实验结果显示,这两种萃取剂对各物质的回收率影响差别不大,因此选择环己烷作为萃取溶剂。

### 2.2.2 萃取剂用量的确定

在GB/T 5057—2006中,这几类物质的液液萃取方法,所使用的萃取剂用量各不相同,从20~70 mL不等,因此设计不同的萃取剂用量为10、20、30、40、50、60、70、80、90 mL,在纯水中加入相同的加标量,以各物质的峰面积大小作为比对依据。实验结果显示,随着萃取剂用量的增加,各物质的响应值逐渐增大,当萃取剂用量为60 mL时,各物质的响应值均能达到较大值,之后再增加萃取剂用量,各物质的响应值增加趋势不明显。因此,选择60 mL为萃取剂用量。

### 2.2.3 萃取次数的确定

在GB/T 5057—2006中,这几类物质的液液萃取方法,所采用的萃取次数为1~3次不等,因此在相同萃取剂用量情况下,分别对加标水样采用萃取1次、2次、3次的萃取方式,在纯水中加入相同的加标量,以各物质的峰面积变化趋势作为比对依据。实验结果显示,有8种物质随着萃取次数的增加,回收率呈现小幅度的增加,但增加幅度不是很大。有4种物质随着萃取次数的增加,回收率出现先增加再下降的趋势,但整体变化幅度也不是很大。有7种物质随着萃取次数的增加,回收率变化不明显。综合考虑回收率和操作难易,最后选择萃取两次的萃取方式。

### 2.2.4 萃取液的处理方法确定

在氯苯类化合物和六六六、滴滴涕的国标方法中,均提到用浓硫酸对萃取液进行酸化处理的操作<sup>[2]</sup>。在氯苯类化合物国标方法中提到,加入硫酸酸化直到硫酸层无色为止;而在六六六、滴滴涕的国标方法中特别提到这一操作是针对污染较重的水样。在自来水公司的实际样品中,只有源水才会出现这样的情况。当水源水浊度较高时,液液萃取后,源水中的杂质进入萃取液,而导致萃取液有色。

为了考察浓硫酸净化萃取液是否会对所有物质造成影响,以同浓度纯水加标样为实验主体,在相同萃取剂用量、相同萃取次数的情况下,分别对萃取液进行浓硫酸酸化1次、2次、3次、4次、5次的实验,考察各物质峰面积的变化趋势。实验结果显示,随着酸化萃取液次数的增加,溴氰菊酯和百菌清的峰面积降低非常明显。因此,酸化萃取液对这些物质的同步前处理并不适用。但是,如果不对萃取液进行酸化处理,无法降低水源水中杂质对萃取液颜色的影响。

后通过实验发现,在液液萃取完成,收集萃取液至无水硫酸钠中时,将分液漏斗的出液阀门调小,可以非常有效地收集到清澈、无杂质的萃取液,降低源水中杂质对萃取剂的污染,并经过回收率实验证明,这一操作对源水中各物质的回收率几乎无影响。

至此,针对氯苯类化合物、溴氰菊酯、百菌清、七氯、六六六、滴滴涕的液液萃取方法为:水样200 mL,用60 mL环己烷分两次萃取,每次使用萃取液30 mL,萃取时间均为10 min;萃取液收集至无水硫酸钠中(当萃取对象为高浊度水源水时,在收集萃取液时,调小分液漏斗出液阀门,可收集到纯净的萃取液)充分干燥后,转移至浓缩仪中浓缩至1.00 mL后,上机检测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 工作曲线线性方程

用各标准物质配制浓度为4 mg/L的使用液,分别往200 mL的纯水水样中加入12.5、20、25、50、75、125  $\mu$ L的使用液,配制成6个不同浓度的纯水加标水溶液,使得最后上机检测时,各物质的目标浓度分别为0.05、0.08、0.10、0.20、0.30、0.50 mg/L。对各纯水加标水样分别进行萃取,用得到的浓缩液上机检测,得各物质的工作曲线。

每种物质出峰时间、线性相关系数和线性方程

如表1所示。由表1可知,使用该前处理方法和色 线性相关系数均不小于0.995 4,可以满足分析检测的要求。

表1 各物质的出峰时间、线性相关系数、线性方程、检出限和精密度

Tab.1 The peak time, linear correlation, linear equation, detection limit and precision of each substance

化合物	保留时间/min	线性相关系数	线性方程	方法检出限/(mg·L <sup>-1</sup> )	精密度/%
1,4-二氯苯	7.928	0.997 4	$y = 218.91x + 3.17$	0.000 07	2.54
1,2-二氯苯	8.513	0.998 1	$y = 384.45x - 0.24$	0.000 04	1.35
1,3,5-三氯苯	11.092	0.995 9	$y = 3\ 585.25x + 43.97$	0.000 04	1.46
1,2,4-三氯苯	12.321	0.995 4	$y = 3\ 789.94x + 96.64$	0.000 05	1.76
1,2,3-三氯苯	13.293	0.997 5	$y = 5\ 178.49x + 37.59$	0.000 06	1.93
1,2,4,5-四氯苯	16.345	0.996 4	$y = 4\ 566.69x + 44.07$	0.000 05	1.73
1,2,3,4-四氯苯	17.578	0.998 4	$y = 9\ 937.76x + 29.51$	0.000 05	1.79
溴氰菊酯	20.73	0.998 4	$y = 7\ 438.79x + 19.97$	0.000 06	2.01
α-六六六	24.942	0.996 6	$y = 17\ 363.66x - 402.20$	0.000 08	2.53
六氯苯	25.218	0.998 9	$y = 22\ 594.70x - 13.51$	0.000 07	2.46
β-六六六	26.133	0.998 8	$y = 8\ 743.67x - 19.27$	0.000 07	2.27
γ-六六六	26.392	0.997 1	$y = 15\ 281.63x - 332.32$	0.000 07	2.41
δ-六六六	27.647	0.995 6	$y = 7\ 017.46x - 179.69$	0.000 08	2.76
百菌清	27.922	0.998 7	$y = 23\ 081.52x - 156.08$	0.000 13	4.47
七氯	29.852	0.999 0	$y = 17\ 489.32x - 154.05$	0.000 08	2.61
p,p'-DDE	34.078	0.999 1	$y = 23\ 095x - 12.85$	0.000 09	2.99
p,p'-DDD	35.053	0.999 1	$y = 13\ 470.27x - 175.35$	0.000 11	3.53
o,p-DDT	35.129	0.999 3	$y = 11\ 622.17x - 103.97$	0.000 11	3.61
p,p'-DDT	35.951	0.995 8	$y = 11\ 581.61x - 285.66$	0.000 08	2.67

3.2 回收率实验

分别取苏州市某自来水公司的出厂水和水源水水样,开展加标回收实验。

两个水样中各物质浓度均低于检出限。加标浓度分别为工作曲线上的低、中、高浓度(0.08、0.20

和0.40 mg/L)。每种水样的每种浓度各做8个加标平行样,检测结果如表2所示。由表2可知,采用该检测方法,出厂水、水源水的低、中、高浓度回收率均在72.12%~129.4%之间,可以满足分析检测的要求。

表2 各物质在出厂水、水源水水样中的加标回收率

Tab.2 Recoveries of each substance in tap water and source water

%

项目	出厂水加标回收率			水源水加标回收率		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1,4-二氯苯	77.17~91.88	85.37~105.9	91.96~103.3	73.27~94.95	91.27~104.0	94.50~109.80
1,2-二氯苯	83.98~107.10	91.18~114.6	101.74~125.7	84.12~111.4	95.04~108.3	105.75~114.60
1,3,5-三氯苯	76.68~105.21	88.47~107.5	90.91~108.9	87.20~114.2	91.63~116.2	97.28~120.20
1,2,4-三氯苯	82.19~128.50	99.43~116.5	83.75~104.5	87.85~129.4	99.50~112.3	99.04~115.90
1,2,3-三氯苯	78.90~110.20	98.90~117.8	97.51~107.8	85.02~115.6	98.94~104.9	107.65~125.80
1,2,4,5-四氯苯	73.18~115.20	90.45~126.5	98.97~109.1	87.47~119.5	101.88~111.4	90.15~122.90
1,2,3,4-四氯苯	74.96~105.30	94.37~113.9	91.24~106.2	83.14~112.6	95.94~102.6	109.76~118.80
溴氰菊酯	79.25~114.20	96.46~115.0	94.09~109.6	84.25~116.1	96.87~106.4	115.23~121.40
α-六六六	78.12~107.30	88.78~117.6	86.07~125.7	77.72~104.6	73.45~108.5	101.43~128.80
六氯苯	76.35~98.39	84.70~111.4	98.64~109.7	81.60~119.1	95.53~107.0	96.54~123.30
β-六六六	78.85~97.95	99.96~118.2	93.27~117.5	84.227~114.4	91.47~109.4	93.58~124.60
γ-六六六	79.79~108.60	86.51~120.6	95.58~126.0	72.12~103.5	75.24~111.7	106.68~128.80
δ-六六六	79.28~111.70	93.01~128.5	93.88~105.9	72.31~106.7	80.43~122.2	97.22~126.10



续表2 (Continued)

项目	出厂水加标回收率			水源水加标回收率		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
百菌清	74.34 ~ 109.90	81.69 ~ 117.5	91.23 ~ 126.9	79.94 ~ 120.6	79.25 ~ 123.4	86.39 ~ 114.10
七氯	73.31 ~ 96.48	93.80 ~ 118.9	109.85 ~ 120.0	73.79 ~ 107.1	82.10 ~ 108.9	107.39 ~ 127.60
$p,p'$ -DDE	82.29 ~ 103.40	91.08 ~ 107.3	95.95 ~ 111.5	86.96 ~ 111.8	92.17 ~ 102.2	113.41 ~ 121.70
$p,p'$ -DDD	83.44 ~ 101.10	90.75 ~ 118.4	110.73 ~ 122.9	78.80 ~ 108.5	81.36 ~ 104.9	102.57 ~ 123.30
$o,p$ -DDT	86.39 ~ 102.40	89.09 ~ 115.0	111.55 ~ 121.2	92.34 ~ 113.3	85.51 ~ 101.1	114.94 ~ 126.60
$p,p'$ -DDT	79.50 ~ 98.39	91.69 ~ 128.04	105.99 ~ 126.74	88.72 ~ 109.20	74.48 ~ 97.50	110.85 ~ 124.10

### 3.3 精密度实验

对工作曲线中间浓度 0.20 mg/L 的 8 次平行样品分别进行测定,并根据各物质每次测定结果计算相对标准偏差,得出各物质的精密度,具体见表 1。可见,各化合物的精密度均在 1.35% ~ 4.47% 之间,可以满足分析检测的要求。

### 3.4 方法检出限

按照参考文献<sup>[3]</sup>中给出的气相色谱检出限计算方法,根据公式  $D_L = 3 \times N_d \times W/A$  计算各物质的检出限。其中  $N_d$  为同一浓度不同样品逐次测量后峰面积的标准偏差,  $W$  为进样浓度,  $A$  为同一浓度不同样品逐次测量后峰面积的平均值。

选择萃取曲线中间浓度 0.20 mg/L 的点,共萃取 8 个平行样品,根据每次样品的测定结果,计算各物质的方法检出限,结果见表 1。由表 1 数据可见,各化合物的方法检出限在 0.000 04 ~ 0.000 13 mg/L 之间。

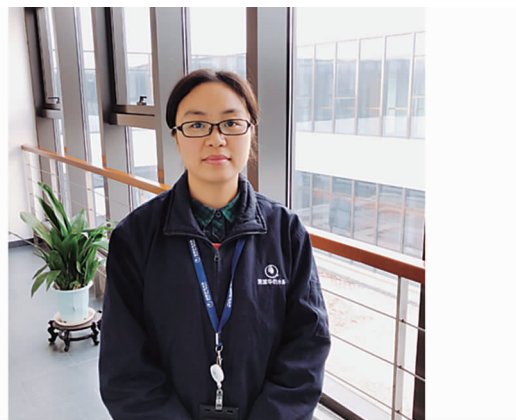
## 4 结论

采用液液萃取-气相色谱法检测饮用水和水源水中氯苯类化合物、溴氰菊酯、百菌清、七氯、六六六、滴滴涕时,工作曲线在 0.05 ~ 0.50 mg/L 的浓度范围内线性良好,相关系数均不小于 0.995 4;各化合物的方法检出限在 0.000 04 ~ 0.000 13 mg/L 之间;各物质的精密度在 1.35% ~ 4.47% 之间;对饮用水和水源水水样的低、中、高浓度加标回收率均在 72.12% ~ 129.4% 之间。

该方法可用于对饮用水、水源水中氯苯类化合物、溴氰菊酯、百菌清、七氯、六六六、滴滴涕的同步检测分析。

### 参考文献:

- [1] GB 5749—2006,生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2007.  
GB 5749 - 2006, Standards for Drinking Water Quality [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese).
- [2] GB/T 5750—2006,生活饮用水标准检验方法[S].北京:中国标准出版社,2007.  
GB/T 5750 - 2006, Standard Examination Methods for Drinking Water [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese).
- [3] 李海峰. 检出限几种常见计算方法的分析和比较[J]. 光谱实验室, 2010, 27(6): 2465 - 2469.  
Li Haifeng. Comparison of several calculation methods of detection limit [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(6): 2465 - 2469 (in Chinese).



作者简介:余沛芝(1982 - ),女,四川巴中人,硕士,工程师,主要从事水质分析与检测工作。

E-mail: yupz@sz-hkew.com

收稿日期:2018-10-30