

使用液浓度与荧光强度有良好的线性关系。相关系数  $r = 0.9994$ ; 回归方程  $y = 29.5923 C + 42.9313$ 。

2.4 检出限 根据仪器设定的测定检出限程序,连续测定空白溶液 15 次,取最后 11 次的测定结果计算空白测定的标准偏差  $SD$ ,按  $DL = 3SD / K$  计算,得出该方法的检出限为  $0.16 \mu\text{g/L}$  (式中,  $DL$  为检出限,  $K$  为校正曲线斜率)。

2.5 精密度实验 按上述方法重复 7 次测定某一水样中的铅,结果分别为  $20.3$ 、 $20.4$ 、 $20.6$ 、 $20.4$ 、 $20.3$ 、 $20.5$  和  $20.2 \mu\text{g/L}$ ,  $\bar{x} = 20.39$ ,  $SD = 0.1245$ ,相对标准偏差 ( $RSD$ ) 为  $0.61\%$ 。

2.6 准确度实验 在不同水样中加入不同量的铅标准溶液,测量样品的加标回收率,结果回收率为  $98.0\% \sim 102.7\%$  (表 1)。

2.7 与石墨炉原子吸收光度法的比较 对同一份水样分别采用原子吸收光度法和原子荧光光度计法检测,结果:原子吸收光度法为  $8.5 \mu\text{g/L}$ ;原子荧光光度法为  $8.9 \mu\text{g/L}$ 。两种方法的绝

对误差为  $0.4 \mu\text{g/L}$ ,相对误差为  $4.6\%$ ,能满足水质检验要求。

表 1 加标回收率实验结果 ( $n = 5$ ,  $\mu\text{g/L}$ )

| 样品号 | 原含量   | 加入量  | 测得均值  | 回收率 (%) |
|-----|-------|------|-------|---------|
| 1   | 2.15  | 10.0 | 11.95 | 98.0    |
| 2   | 5.23  | 15.0 | 20.43 | 101.3   |
| 3   | 21.20 | 20.0 | 41.74 | 102.7   |

### 3 小结

铅是水质检验中重要的有害元素之一,应用 AFS-820 双道原子荧光光度计测定饮用水中的铅,分析方法的精密度、准确度及检测限均符合饮用水的卫生学要求,该方法操作简单,试剂易得,实用可靠,是基层实验室较好的水质中铅的测定方法。

收稿日期:2004-03-25; 修回日期:2004-08-02

文章编号:1007-2705(2004)06-0038-02

## 【实验研究】

# 固相萃取气相色谱法测定水中六六六和滴滴涕

张晓晖(台州市黄岩区疾病预防控制中心,浙江 318020)

**摘要:** [目的] 探讨固相萃取柱富集,气相色谱法定量测定水中六六六、滴滴涕的方法。[方法] 水中六六六、滴滴涕用 ENVIFLORISIL 固相萃取柱富集,9:1(V/V)正己烷-丙酮和正己烷洗脱,氮吹仪浓缩,正己烷定容。DB1701 毛细管柱分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,峰面积定量。[结果] 最低检测浓度为  $0.018 \sim 0.16 \mu\text{g/L}$ ,8 种单体的回收率为  $88\% \sim 108\%$ ,相对标准偏差为  $1.4\% \sim 5.6\%$ 。[结论] 该方法具有安全、快速、灵敏可靠的特点,能满足生活饮用水的检测要求。

**关键词:** 气相色谱法; 固相萃取; 水; 六六六; 滴滴涕

中图分类号: R 123.1; Q 657.7

文献标识码: A

六六六和滴滴涕急性毒性较小,但性质稳定,容易残留。目前,测定水中六六六和滴滴涕的标准方法<sup>[1]</sup>是液液萃取。本文采用固相萃取(SPE)<sup>[2]</sup>气相色谱法测定水的六六六、滴滴涕,与液液萃取相比,简化了样品处理过程,减少了溶剂的用量,大大减少了操作者与有毒溶剂的接触,且灵敏度高。该方法具有安全、快速、灵敏可靠的特点。

## 1 材料与方法

1.1 试剂和仪器 正己烷:分析纯。丙酮:分析纯。-六六六、-六六六、-六六六、-六六六、O,P-DDT、P,P-DDE、P,P-DDD、P,P-DDT 标准溶液:  $100 \mu\text{g/ml}$  (农业部环境保护科研监测所)。溶剂微孔滤膜(水相):直径  $50 \text{ mm}$ ;孔径  $0.45 \mu\text{m}$ 。真空多歧管装置: Supelco Visiprep DL。固相萃取柱: Supelco Enviro-Florisil 聚四氟乙烯小柱,  $3 \text{ ml}$ ,  $500 \text{ mg}$  100/200 目硅酸镁填料。氮吹仪: Supelco。气相色谱仪: 美国安捷伦公司 HP6890。检测器: 电子捕获检测器。色谱柱: JW 公司 DB1701 毛细管柱,柱长  $30 \text{ m}$ ;内径  $320 \mu\text{m}$ ;液膜厚度  $0.25 \mu\text{m}$ 。具塞比色管:  $10 \text{ ml}$ 。

1.2 气相色谱条件 进样口:  $250^\circ\text{C}$ ;  $15.05 \text{ psi}$ ;分流比  $5:1$ 。柱温:  $210^\circ\text{C}$ 。柱流量:  $2.0 \text{ ml/min}$ 。检测室:  $250^\circ\text{C}$ 。氮气  $20 \text{ ml/min}$ 。

1.3 标准曲线 分别取 -六六六、-六六六、-六六六、-六六六、P,P-DDE、P,P-DDD 标准溶液  $10 \mu\text{l}$  及 O,P-DDT、P,P-DDT 标准溶液  $20 \mu\text{l}$  于  $1 \text{ ml}$  容量瓶中,用正己烷稀释至刻度。计算 1

$\text{ml}$  溶液中各单体的含量。临用时分别取上述溶液  $0.20$ 、 $0.15$ 、 $0.10$ 、 $0.05 \text{ ml}$  于  $2 \text{ ml}$  容量瓶中,用正己烷稀释至刻度。

## 1.4 实验方法

1.4.1 样品处理 摇匀水样经孔径为  $0.45 \mu\text{m}$ ,直径为  $50 \text{ mm}$  的水相过滤膜过滤,并调节 pH 值至  $6.5$  左右。

1.4.2 固相萃取柱的活化 将 Enviro-Florisil 小柱置于固相萃取装置上,用  $5 \text{ ml}$  正己烷/丙酮混合液 ( $V/V = 9:1$ ) 活化,  $2 \text{ ml}$  蒸馏水湿润。

1.4.3 水样洗脱及浓缩 取水样  $50 \text{ ml}$ ,以约  $5 \text{ ml/min}$  的流速通过固相萃取小柱,  $2 \text{ ml}$  蒸馏水清洗小柱,用  $9 \text{ ml}$  正己烷/丙酮和  $2 \text{ ml}$  正己烷以  $1 \text{ ml/min}$  流速洗脱。收集洗脱液于  $10 \text{ ml}$  比色管中,置于氮吹仪中,  $60^\circ\text{C}$  下氮气吹至近干,用正己烷定容至  $1 \text{ ml}$ 。

## 2 结果

2.1 色谱峰的鉴定 各种单体的保留时间分别为 ( $\text{min}$ ): -六六六  $3.363$ 、-六六六  $4.022$ 、-六六六  $5.666$ 、-六六六  $6.464$ 、P,P-DDE  $9.367$ 、O,P-DDT  $12.248$ 、P,P-DDD  $15.129$ 、P,P-DDT  $16.672$ ,根据其保留时间定性。色谱分析结果见图 1。

2.2 线性试验 取标准系列,按上述色谱条件进样,进样量  $1 \mu\text{l}$ ,每种浓度进样 6 次。以峰面积  $y$  对浓度  $x$  ( $\mu\text{g/ml}$ ) 进行线性回归分析。相关系数和最小检测浓度 ( $S/N = 3$  以  $50 \text{ ml}$  水样计) 见表 1。

作者简介: 张晓晖(1970—),女,大学本科,工程师,从事理化检验。

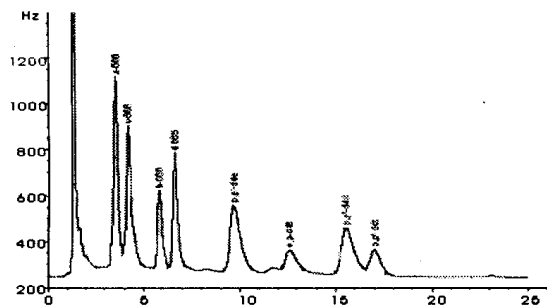


图 1 六六六、滴滴涕色谱图

表 1 线性试验结果

| 标准液     | 回归方程               | 相关系数   | 最小检测浓度<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|---------|--------------------|--------|-------------------------------|
| -六六六    | $y = 31965x - 46$  | 0.9993 | 0.018                         |
| -六六六    | $y = 30201x - 57$  | 0.9988 | 0.024                         |
| -六六六    | $y = 25156x - 37$  | 0.9995 | 0.040                         |
| -六六六    | $y = 28360x - 3$   | 0.9991 | 0.027                         |
| P,P-DDE | $y = 41053x - 65$  | 0.9994 | 0.047                         |
| O,P-DDT | $y = 15734x + 12$  | 0.9995 | 0.16                          |
| P,P-DDD | $y = 37131x - 102$ | 0.9980 | 0.071                         |
| P,P-DDT | $y = 11257x + 111$ | 0.9984 | 0.16                          |

2.3 固相萃取条件的确定 取 50 ml 蒸馏水,加入 50  $\mu\text{l}$  标准混合液,以不同的上样流速、不同的洗脱剂用量进行萃取。实验表明,当上样流速大于 5 ml/min 时,回收率较低。

取 1.0 ml 标准溶液,加到 ENVF Florisil 萃取柱上,用正己烷/丙酮(V/V=9/1)和正己烷以不同的流速洗脱。当某个单体从柱上洗下的回收率达到 95% 时,所消耗的洗脱剂体积,即为其洗脱剂用量。实验表明,以 9 ml 正己烷/丙酮和 2 ml 正己烷以 1 ml/min 流速洗脱时,样品回收率最高。

确定样品萃取条件是:以 5 ml/min 流速上样,以 9 ml 正己烷/丙酮和 2 ml 正己烷以 1 ml/min 流速洗脱。收集洗脱液于 10 ml 比色管中,置于氮吹仪中,60  $^{\circ}\text{C}$  下氮气吹至近干,用正己烷定

容至 1 ml。

2.4 方法的精密度和准确度 取 50 ml 蒸馏水,加入 50  $\mu\text{l}$  标准混合液,重复测定 6 次,计算相对标准偏差和回收率。结果见表 2。

表 2 精密度和回收率试验结果

| 标准液     | 标准加入量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 测定结果<br>( $\mu\text{g}$ ) | RSD<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|---------|----------------------------|---------------------------|------------|------------|
| -六六六    | 0.5                        | 0.48 $\pm$ 0.022          | 4.6        | 96         |
| -六六六    | 0.5                        | 0.44 $\pm$ 0.014          | 3.2        | 88         |
| -六六六    | 0.5                        | 0.49 $\pm$ 0.011          | 2.2        | 98         |
| -六六六    | 0.5                        | 0.54 $\pm$ 0.023          | 4.3        | 108        |
| P,P-DDE | 0.5                        | 0.45 $\pm$ 0.025          | 5.6        | 89         |
| O,P-DDT | 1.0                        | 1.05 $\pm$ 0.016          | 1.5        | 105        |
| P,P-DDD | 0.5                        | 0.46 $\pm$ 0.018          | 3.9        | 92         |
| P,P-DDT | 1.0                        | 0.94 $\pm$ 0.013          | 1.4        | 94         |

2.5 样品测定 取 20 份水样,分别用本法和国家标准方法测定,结果均无显著性差异。

### 3 讨论

六六六和滴滴涕是极性的有机氯农药,本文选用农残专用 ENVF Florisil 小柱,其填料为硅酸镁,对极性化合物和农药的选择性较好。其原理是吸附萃取,根据目标化合物的性质用正己烷/丙酮活化,用正己烷/丙酮洗脱,再用正己烷洗脱,获得了较好的精密度和回收率。该法避免了液-液萃取的许多问题,比如,不完全的相分离,较低的定量分析回收率,达到定量萃取、快速和自动化,也减少了溶剂用量和工作时间。比较国家标准方法,结果无显著性差异。本法是测定水中六六六和滴滴涕的简便方法。

### 参考文献:

- [1] GB 5750-85. 生活饮用水标准检验法 [S]
- [2] 王立,汪正范,牟世芬. 色谱分析样品处理 [M]. 北京:化学工业出版社,2002. 84-100.

收稿日期:2004-05-11; 修回日期:2004-08-10

文章编号:1007-2705(2004)06-0039-02

## 【实验研究】

# 气相色谱法测定食品中环己基氨基磺酸钠的改进

曹芳红 (德清县疾病预防控制中心, 浙江 313200)

**摘要:** [目的] 解决气相色谱法测定食品中环己基氨基磺酸钠时出现溶剂峰拖尾的现象。[方法] 将标准曲线制作从标准单点多体积进样改成标准系列单体积进样,减少进样量,根据标准限值及方法的检出下限选择取样量。[结果] 标准曲线范围 0.25 ~ 5.00 mg/ml,相关系数为  $r = 0.9999$ ,方法的检出下限 0.041 mg/ml,回收率 92.5% ~ 100.3%。[结论] 用该方法测定食品中环己基氨基磺酸钠,解决了溶剂峰拖尾现象。

**关键词:** 食品检验; 食品添加剂; 环己基氨基磺酸钠; 气相色谱法; 标准曲线制作

中图分类号: R 155.5; O 657.7

文献标识码: A

环己基氨基磺酸钠作为无营养的甜味剂,在饮料、凉果生产中经常添加,特别是低档饮料中使用更加普遍。所以对饮料、凉果等食品经常开展此项目检测。而 GB/T 5009.97-2003《食品中

环己基氨基磺酸钠的测定》(原 GB 13112-91)中的气相色谱法,经常出现溶剂峰拖尾现象,笔者在实践中改进标准曲线制作方法,把标准单点多体积进样改成标准系列单体积进样,以减少进样量,样品测定根据标准限值及方法的检出下限决定取样量,处理后的样品采用单体积进样(1  $\mu\text{l}$ ),解决了溶剂峰拖尾现象。

### 1 材料与方法

**作者简介:** 曹芳红(1970—),女,本科,主管技师,主要从事卫生理化检验和质量管理。