

# 有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法

曲健, 郑兴宝

(沈阳市环境监测中心站, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:**介绍了多氯联苯和有机氯农药环境样品的弗罗里硅土小柱、浓硫酸的分离、净化方法。经实际样品测定检验该方法,测定结果可靠。

**关键词:**有机氯农药;多氯联苯;样品净化

**中图分类号:**O657.1<sup>+</sup>1

**文献标识码:**B

**文章编号:**1006-2009(2008)05-0059-03

环境样品中的有机氯农药和多氯联苯提取方式相同,在采用气相色谱测定时往往由于电子捕获检测器具有较高的灵敏度,当样品中待测物质量浓度较低时,样品杂质会严重干扰目标化合物的测定。另外,如果两类化合物共存,也会相互干扰,必须采取合适的前处理方法去除杂质,并尽可能将上述两类物质分离,保证准确定量<sup>[1-2]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

农残级正己烷(Kanglin Sci&Tech Co Ltd); 优级纯浓硫酸(沈阳试剂一厂)。标准物质:有机氯农药混标(20种)、Aroclor 1260、Aroclor 1016、Aroclor 1221、Aroclor 1232、Aroclor 1248、Aroclor 1242、Aroclor 1254。替代物:四氯间二甲苯和十氯联苯(Chem service Co Ltd)。

美国安捷仑 Agilent 6890N 气相色谱仪,电子捕获检测器。全自动有机样品浓缩仪(美国 Zymark 公司 TurboVap 自动浓缩工作站)。1 000 mg 弗罗里硅土小柱(天津开发区富集色谱技术开发公司)。

### 1.2 操作步骤

#### 1.2.1 弗罗里硅土净化

弗罗里硅土小柱(1 000 mg),加入 4 mL 正己烷活化 5 min,弃去流出液,小柱内加入 1 mL 样品提取液(溶剂换成正己烷),用 0.5 mL 正己烷洗涤样品瓶,并转移到小柱,收集流出液,继续收集 3.0 mL 正己烷(洗脱液 A),然后用 5.0 mL 二氯甲烷/正己烷(洗脱液 B) [ $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : V(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 26 : 74$ ],最后用 5.0 mL 丙酮/正己烷(洗脱液 C) [ $V(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) : V(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 10 : 90$ ],40 ℃ 水浴,氮吹

浓缩至 1.0 mL,分别上机分析<sup>[3]</sup>。

#### 1.2.2 浓硫酸净化

样品提取液浓缩换成正己烷溶剂后,加入 1.5 mL ~ 2.0 mL 浓硫酸,充分混合均匀,静置,转移正己烷层,继续用浓硫酸净化至浓硫酸层无色,浓硫酸加入少许正己烷洗涤 2 次,洗涤液与正己烷提取液合并,浓缩至 1.0 mL 备用<sup>[4-5]</sup>。

#### 1.3 样品的测定

##### 1.3.1 气相色谱条件

色谱柱:采用 DB-5、DB-35 MS 毛细色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 mm);载气: N<sub>2</sub>,纯度 99.999%,流量 1.0 mL/min;进样口温度: 250 ℃;检测器温度: 310 ℃;无分流进样(0.75 min 后分流 60 mL/min),进样量: 1 μL;柱温 110 ℃(保持 2 min),以 8 ℃/min 升至 280 ℃(保持 5 min)。

##### 1.3.2 定性和定量方法

多氯联苯作为 Aroclors 混合物形式的定性定量,使用 Aroclor 1221、Aroclor 1232、Aroclor 1242、Aroclor 1254、Aroclor 1260、Aroclor 1016 的标准谱图的保留时间进行定性,每种多氯联苯至少选择 3 个 ~ 5 个色谱峰进行定量,取其结果的平均值。有机氯农药采用保留时间定性,用于鉴定的保留时间以当天标准溶液的保留时间为准,用平均相对响应因子或者回归曲线来定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓硫酸净化效率

取 1.0 mL 质量浓度为 1.0 mg/L 的 Aroclor

收稿日期: 2007-09-27; 修订日期: 2008-07-25

作者简介: 曲健(1972—),女,辽宁凤城人,高级工程师,学士,从事环境监测分析方法研究。

1016 和 Aroclor 1260 溶液,按照 1.2.1 所述净化,上机分析,回收率在 90% 以上,见表 1。

表 1 浓硫酸净化效率 %

化合物名称	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	均值	RSD
Aroclor 1016	95.9	91.8	92.9	94.4	96.7	91.8	93.9	2.3
Aroclor 1260	93.6	91.7	93.8	93.8	93.6	91.7	93.0	1.1

农药经过浓硫酸净化后,狄氏剂、异狄氏剂、硫丹、异狄氏醛、甲氧 DDT 基本没有回收,全部损失,所以这种净化方法不适于这几种农药的测定。

2.2 弗罗里硅土小柱净化效率

采用弗罗里硅土净化洗脱液 A,洗脱液 B,洗脱液 C。6 种多氯联苯均存在于洗脱 A 中,净化效率为 94% ~ 106%, Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 的 6 次测定相对标准偏差小于 6%。-BHC、七氯、-氯丹、4,4'-DDE 存在于洗脱液 A 中,其他农药基本存在于洗脱液 B 和洗脱液 C 中。采用不同洗脱液可以将多氯联苯和有机氯农药分离,避免其相互干扰。不同化合物的回收率见表 2。

表 2 1 000 mg 弗罗里硅土小柱净化效率 %

化合物名称	洗脱液 A		洗脱液 B		洗脱液 C	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
tcx	105	4	—	—	—	—
-BHC	97	8	4	19	—	—
-BHC	—	—	103	5	—	—
-BHC	59	11	37	8	—	—
-BHC	—	—	105	3	—	—
七氯	97	8	—	—	—	—
艾氏剂	103	8	—	—	—	—
环氧七氯 B	—	—	103	4	—	—
-氯丹	58	8	34	9	—	—
硫丹 I	—	—	105	4	—	—
-氯丹	89	5	6	21	—	—
4,4'-DDE	104	5	1	36	—	—
狄氏剂	—	—	103	6	—	—
异狄氏剂	—	—	106	3	—	—
硫丹 II	—	—	80	14	28	23
4,4'-DDD	40	12	59	12	—	—
异狄氏醛	—	—	18	20	64	9
硫丹硫酸盐	—	—	40	17	60	15
4,4'-DDT	70	12	6	15	7	15
异狄氏酮	—	—	58	8	35	19
甲氧 DDT	—	—	104	10	—	—
十氯联苯	95	11	—	—	—	—

续表

化合物名称	洗脱液 A		洗脱液 B		洗脱液 C	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
Aroclor 1016	100	5	—	—	—	—
Aroclor 1260	106	4	—	—	—	—
Aroclor 1221	100	—	—	—	—	—
Aroclor 1232	94	—	—	—	—	—
Aroclor 1242	97	—	—	—	—	—
Aroclor 1254	97	—	—	—	—	—

为两次测定结果均值。

若采用  $V(\text{丙酮}) : V(\text{正己烷}) = 10 : 90$  的洗脱液直接进行洗脱,农药和多氯联苯可以同时被洗脱,回收率约在 100%。因此,如果多氯联苯和有机氯农药不同时存在样品中时,完全可以采用  $V(\text{丙酮}) : V(\text{正己烷}) = 10 : 90$  的洗脱液进行洗脱,达到待测物和其他干扰物分离的目的。

2.3 不同样品类型净化效果

2.3.1 土壤样品

称取 10.00 g 土壤样品放于烧杯中,加入  $V(\text{丙酮}) : V(\text{正己烷}) = 1 : 1$  的溶剂,超声提取 3 次,提取液转移入分液漏斗,加入 100 mL 纯水振摇,除去丙酮。正己烷层浓缩至 1.0 mL 上机分析。浓硫酸净化后在分析,两次分析结果比较见图 1(a)(b)。

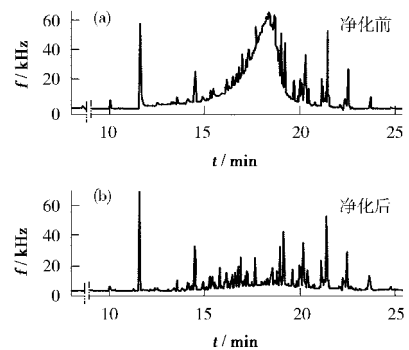


图 1 土壤样品净化效果对比

图 1(a) 为未经浓硫酸净化样品的色谱图,图 1(b) 为该样品经浓硫酸净化后的色谱图。可以看出,净化后基线得到明显改善。表 3 列出了土壤样品 6 次加标 100 ng 经过提取、浓硫酸净化的回收率。

2.3.2 空气样品

采用玻璃纤维滤膜和 PUF 串联,以 100 L / m 流量采集环境空气 24 h,采集后的样品用  $V(\text{乙醚})$

表 3 实际样品加标回收测定结果 %

化合物名称	土壤样品加 100 ng标准 浓硫酸净化		空气样品加 50 ng标准 柱净化		空气样品加 50 ng标准 浓硫酸净化	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
	-六六六	83.7	13	90.8	24	60.3
-六六六	65.9	13	86.9	18	77.0	5
-六六六	81.8	12	123	11	69.3	25
-六六六	83.4	14	101	17	87.7	12
七氯	92.7	11	72.1	13	83.1	17
艾氏剂	69.7	12	82.5	16	57.0	9
环氧七氯 B	79.9	10	104	7	76.8	7
-氯丹	82.1	10	103	7	81.2	6
硫丹 I	76.6	12	63.1	7	66.1	18
-氯丹	80.7	10	99.4	6	79.8	7
PP'-DDE	82.1	12	104	5	83.5	6
狄氏剂	0	0	92.9	7	0	0
异狄氏剂	0	0	120	12	0	0
硫丹 II	0	0	210	30	0	0
P, P'-DDD	85.9	14	122	7	91.9	8
异狄氏醛	0	0	66.1	33	0	0
硫丹硫酸盐	74.6	9	102	7	67.3	3
P, P'-DDT	81.1	14	217	6	120.1	8
异狄氏酮	80.9	10	114	7	79.6	18
甲氧 DDT	0	0	77.3	33	0	0
Aroclor 1016 (加标量 1.0 μg)	78.2	10			80.3	9
Aroclor 1260 (加标量 1.0 μg)	80.6	8			84.1	11

V(正己烷) = 10/90 的溶剂回流提取, 浓缩至 1.0 mL, 经 Florisil 柱净化后, 再通过浓硫酸净化。检测结果表明, 净化后基线明显改变, 干扰物减少, 见图 2(a)(b)。

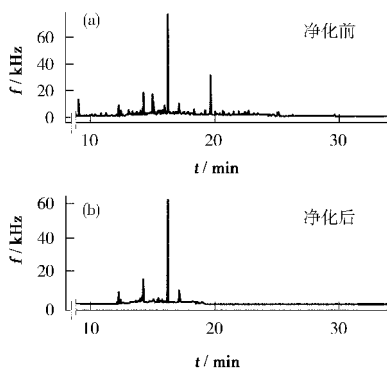


图 2 空气样品净化前、后比较

空气样品采用 Florisil 柱净化和浓硫酸净化的

提取、净化回收率见表 3。

### 2.3.3 变压器油样

测定变压器油中多氯联苯时, 如果溶液有颜色, 可采用浓硫酸净化除去。7 个变压器油的样品中加入 1.0 μg Aroclor 1254, 进行加标回收率测定, 平均回收率为 92.4%, 相对标准偏差 13.7%。变压器油的样品净化前、后谱图的比较表明, 净化后样品干扰减轻, 见图 3(a)(b)。

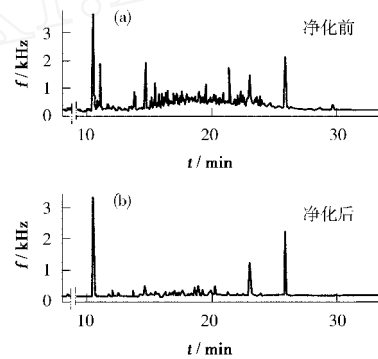


图 3 变压器油样净化前、后比较

## 3 结论

测定复杂样品中多氯联苯和有机氯农药时, 可以采用 Florisil 小柱和浓硫酸净化的方法除去干扰, 当两类化合物共存时可以使用 Florisil 小柱净化, 使用不同溶剂洗脱进行分离。浓硫酸净化后样品可以除去脂肪、多环芳烃、酞酸酯类多种干扰物, 从而获得好的基线。但是, 狄氏剂、异狄氏剂、硫丹、异狄氏醛、甲氧 DDT 在净化后全部被破坏, 如果样品测定其他种类农药或多氯联苯, 可以优先选用浓硫酸净化方式。在实际工作中需要根据待测目标化合物选择最佳的净化方法。

### [参考文献]

- [1] US EPA. Method 3620 Florisil cleanup [S/OL]. SW846, 1996. [2008 - 01 - 18]. <http://www.epa.gov/SW-846/8-series.htm>.
- [2] 李娟, 高丹. 超声波萃取-GC/MS 测定土壤中多氯联苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 31 - 32.
- [3] 邵丁丁, 周丽, 史双昕, 等. 北京市春季和秋季大气中有机氯农药的调查分析 [J]. 环境化学, 2007, 26(1): 110 - 111.
- [4] 许行义, 刘劲松, 庞晓露. 土壤中有机氯农药残留分析前处理方法研究 [J]. 中国环境监测, 2004, 20(1): 33 - 36.
- [5] 余益军, 沈敏, 于洪霞, 等. 沉积物中多氯联苯分析的纯化条件优化研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 11 - 14.