

微波萃取 - 气相色谱法测定土壤中有机氯残留

马云云, 王斌之, 时杰

(潍坊市环境监测中心站, 山东 潍坊 261041)

摘要: 采用微波萃取 - 硅镁吸附剂净化 - 气相色谱法测定土壤中有机氯农药, 优化了试验条件。方法线性良好, 8 种有机氯农药的检出限为 0.09 ng/g ~ 0.62 ng/g, 样品测定的 RSD 为 2.6% ~ 13.2%, 基质加标平均回收率为 93.7% ~ 112%, 质控样的测定结果与参考值相吻合。

关键词: 有机氯农药; 微波萃取; 气相色谱法; 土壤

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)04-0056-03

Detem ination of Organo-chlorine Pesticides in Soil by M icrow ave Extraction-GC

MA Yun-yun, WANG Bin-zhi, SHI Jie

(Weifang Environmental Monitoring Centre, Weifang, Shandong 261041, China)

Abstract The method was established for 8 organo-chlorine pesticides detem ination in soil by microw ave extraction/F brisil purification/GC detection. The experim ental conditions were optim ized to produce the follo w- ing results: good linearity of the method, the detection limits of the 8 organo-chlorine pesticides from 0.09 ng/g to 0.62 ng/g, the RSDs of the samples from 2.6% to 13.2%, the average recoveries of matrix from 93.7% to 112%, and QC samples results correct.

Key words Organo-chlorine pesticides; M icrow ave extraction; Gas chromatography; Soil

有机氯农药 (OCPs)^[1-3] 是一种对环境构成严重威胁的有毒有机化合物, 不仅危害生态系统, 还会给人类经济活动带来损失, 已成为各国环保部门确定的优先控制污染物黑名单的主要成员。我国使用 OCPs 始于 1950 年, 1970 年达到高峰, 1983 年才停止生产六六六和滴滴涕。OCPs 在食品、水和土壤里的潜在污染已引起了广泛关注。今参考 EPA 方法^[4-6], 采用微波萃取 - 硅镁吸附剂净化^[7] - 气相色谱法测定土壤中 OCPs, 获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A 型气相色谱仪 (μ -ECD), 配自动进样器, 美国 Agilent 公司; MARS X 型微波萃取仪, 配 40 位盘及 50 mL 萃取罐, 美国 CEM 公司; EVA-IV 型浓缩定容仪, 配 26 位自动进样器, 定容

范围 1 mL ~ 11 mL, 德国 LC Tech 公司。

100 mg/L α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、 p,p' -DDD、 α,p' -DDT、 p,p' -DDT、 p,p' -DDE 标准溶液, 环境保护部标准样品研究所; 正己烷 (农残级)、丙酮 (农残级)、 N_2 、 SO_4 (优级纯), 天津科密欧公司; Florisil 柱 (1 g/6 mL), 振翔公司; SRM-1944 质控样 (1944 年纽约 新泽西州河道底质, 含 α -BHC、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT), 美国标准和技术研究所 (NIST)。

1.2 分析条件

微波萃取条件: 功率 1600 W, 10 min 升至 120 °C, 保持 10 min, 共 20 min。

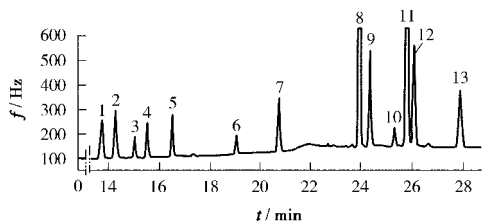
色谱条件: DB-5 色谱柱 (30 m \times 0.32 mm \times 1 μ m); 进样口温度 260 °C; 分流比 5:1; 总流量

收稿日期: 2008-12-24 修订日期: 2009-05-04

作者简介: 马云云 (1980-), 女, 山东潍坊人, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

25 mL/min; 隔垫吹扫流量 3 mL/min; 检测器温度 300 °C; 恒定尾吹流量模式, 尾吹气流量 30 mL/min; 起始温度 150 °C, 以 5 °C/min 升至 250 °C, 保持 15 min; 进样体积 1 μL。

试验前测定试剂空白, 确保未带入污染。以保留时间定性, 外标法定量。OCPs 混标气相色谱峰见图 1。



1- α -BHC; 2-六氯苯; 3- β -BHC; 4- γ -BHC; 5- δ -BHC; 6-七氯; 7-艾试剂; 8- p,p' -DDE; 9-狄氏剂; 10-异狄氏剂; 11- p,p' -DDD; 12- α,p' -DDT; 13- p,p' -DDT。

图 1 OCPs 混标气相色谱峰

1.3 试验方法

以 400 °C 烘 2 h 的 N_2SO_4 为空白。采集平坦旱地地表 20 cm 处土样 (棕壤, 含有机质 1.10%), 四分法制样。

称取过 100 目筛的土样 10.00 g 置于 50 mL 萃取罐中, 加入 20 mL 正己烷 - 丙酮混合溶液 (体积比为 1:1) 微波萃取。萃取液经铺填无水 N_2SO_4 的漏斗转移至 Florisil 柱, N_2SO_4 层既可除水又可

滤除土渣, 小柱置浓缩瓶上, 用 10 mL 正己烷 - 丙酮混合溶液 (体积比为 9:1) 分两次洗罐并过柱, 用浓缩仪浓缩定容至 1 mL 待测。质控样基质较复杂, 浓缩后用新鲜铜粉脱硫。净化步骤示意图见图 2。

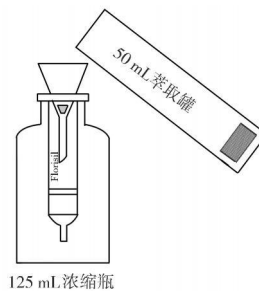


图 2 净化步骤示意

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与检出限

分别向 5 份 10 mL 正己烷 - 丙酮混合溶液 (体积比为 9:1) 中添加不同体积的 OCPs 标准溶液, 与样品相同步骤浓缩测定, 将 8 种目标化合物的质量浓度与峰高线性拟合 (包含原点), 标准曲线见表 1。

按照全程序操作步骤, 重复 7 次空白加标试验, 加标量为预计方法检出限 3~5 倍, 以 3.143 s 计算方法检出限, 结果见表 1。8 种目标化合物的检出限均能满足土壤质量监测的要求^[8-9]。

表 1 标准曲线与检出限

化合物	保留时间 <i>t</i> /min	线性范围 $\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$	标准曲线	相关系数 <i>r</i>	<i>s</i> <i>w</i> /($ng \cdot g^{-1}$)	检出限 <i>w</i> /($ng \cdot g^{-1}$)
α -BHC	13.7	0~25.0	$y = 5.4x + 0.814$	0.9998	0.045	0.14
β -BHC	15.0	0~25.0	$y = 1.2x - 0.125$	0.9999	0.198	0.62
γ -BHC	15.5	0~25.0	$y = 6.1x - 0.086$	0.9998	0.075	0.24
δ -BHC	16.5	0~25.0	$y = 5.8x - 0.106$	0.9998	0.061	0.19
p,p' -DDE	24.0	0~700	$y = 9.7x - 0.437$	0.9997	0.028	0.09
p,p' -DDD	25.8	0~25.0	$y = 3.5x + 0.647$	0.992	0.082	0.26
α,p' -DDT	26.1	0~75.0	$y = 4.3x - 0.037$	0.9996	0.101	0.32
p,p' -DDT	27.9	0~75.0	$y = 3.3x - 3.185$	0.998	0.093	0.29

2.2 精密度与加标回收试验

取 6 份土样用该方法平行测定, RSD 为 2.6%~13.2%, 满足 QA/QC 的要求^[10]。同一土样称取

6 份, 做基质加标回收试验, 平均回收率为 93.7%~112%。精密度与加标回收试验结果见表 2。

表 2 精密度与加标回收试验结果

化合物	测定值 $w / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$						RSD / %	加标量 m / ng	平均回收率 / %
α -BHC	1.59	1.95	2.28	2.05	2.32	2.26	8.2	10.0	101
β -BHC	3.67	3.22	3.26	3.00	3.41	3.52	7.1	5.00	99.7
γ -BHC	0.17	0.21	0.22	0.19	0.16	0.23	13.2	0.200	95.7
δ -BHC	—	—	—	—	—	—	—	0.200	94.1
p,p'-DDE	41.3	45.7	47.6	44.0	39.2	39.3	8.1	50.0	109
p,p'-DDD	—	—	—	—	—	—	—	1.50	112
p,p'-DDT	6.93	5.79	5.43	6.98	6.27	6.19	9.8	10.0	93.7
p,p'-DDT	27.0	26.8	26.5	26.2	26.1	25.1	2.6	50.0	95.0

2.3 质控样测定

表 3

取 4 份质控样用该方法平行测定, 结果见

表 3 质控样测定结果

化合物	测定值				测定均值	相对误差	RSD	参考值
	$w / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$				$w / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	/ %	/ %	$w / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$
α -BHC	1.94	1.70	2.04	2.25	1.98	-1.0	7.5	2.0±0.3
p,p'-DDE	73.6	63.8	83.2	76.4	74.2	-13.7	10.7	86±12
p,p'-DDD	74.6	82.0	117	107	95.2	-11.9	21.2	108±16
p,p'-DDT	110	132	98.0	101	110	-7.6	13.8	119±11

3 结语

采用微波萃取 - 硅镁吸附剂净化 - 气相色谱法测定土壤中 8 种 OCPs, 方法灵敏度高, 重现性和准确性好, 试剂用量少, 减少了手工劳动强度, 提高了工作效率。对于基体复杂尤其是有机质含量高的样品, 仅使用 Florisil 柱难以将干扰物有效清除, 需增加 GPC 净化, 以去除大分子油脂等干扰物, 必要时还需脱硫。

[参考文献]

- [1] 余刚, 黄俊, 牛军峰. 持久性有机污染物——新的全球性环境问题[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 1-2
- [2] 郇超, 齐永安, 庞玉娟, 等. 固相微波萃取 - 气相色谱法测定水中痕量有机氯农药[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 26-29
- [3] 赵玲, 马永军. 有机氯农药残留对土壤环境的影响[J]. 土

壤, 2001, 32(6): 310-313.

- [4] US Environmental Protection Agency Method 3546, Microwave extraction[S].
- [5] US Environmental Protection Agency Method 3620c, Florisil cleanup[S].
- [6] US Environmental Protection Agency Method 8081b, Organochlorine pesticides by gas chromatography[S].
- [7] 杨铁金. 分析样品预处理及分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 25-28.
- [8] 国家环境保护总局. HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [9] 国家环境保护局. GB 15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

本栏目责任编辑 姚朝英

• 简讯 •

德意志银行启动全球首个实时碳计数器

新华社消息, 德意志银行 2009 年 6 月 19 日启动全球首个科学的实时碳计数器, 这是一个近 70 英尺高的数字公告牌, 用以显示大气中温室气体的累计总量。计数器位于纽约市中心第 33 大街和第 7 大道交界处, 麦迪逊广场花园和宾夕法尼亚火车站之间, 目前已开始运行。

摘自 www.jshb.gov.cn 2009-06-29