

· 监测技术 ·

ASE 萃取 - SPE 净化 - 气相色谱法测定土壤中有机氯农药

陆华, 俞华明

(上海市嘉定区环境监测站, 上海 201822)

摘要:建立了加速溶剂萃取 - 固相萃取净化 - 气相色谱测定土壤中 - 六六六、- 六六六、- 六六六、- 六六六、P, P'- DDE, P, P'- DDD, O, P'- DDT, P, P'- DDT 等 8 种有机氯农药的方法。在 $0 \mu\text{g/L} \sim 500 \mu\text{g/L}$ 范围内方法线性良好, 8 种有机氯农药的检出限在 $0.06 \mu\text{g/kg} \sim 0.21 \mu\text{g/kg}$ 之间, 基质加标试验的相对标准偏差为 $2.2\% \sim 5.8\%$, 回收率为 $81.5\% \sim 113\%$ 。

关键词:有机氯农药; 加速溶剂萃取; 固相萃取; 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(2008)05-0028-02

Determination of Organochlorine Pesticides in Soil by GC with ASE and Solid-Phase-Extraction Purification

LU Hua, YU Huaming

(Jiading Environmental Monitoring Station, Shanghai 201822, China)

Abstract: A method was established by gas chromatography for determination of 8 organochlorine pesticides (- BHC, - BHC, - BHC, - BHC, P, P'- DDE, P, P'- DDD, O, P'- DDT, P, P'- DDT) in soil samples with accelerated solvent extraction and solid phase extraction purification. The good linear relations between absorption value and the concentrations of 8 compounds were obtained, and detection limits ranged from $0.06 \mu\text{g/kg}$ to $0.21 \mu\text{g/kg}$. The RSDs of matrix standard addition ranged from 2.2% to 5.8% and recoveries from 81.5% to 113% .

Key words: Organochlorine pesticides; Accelerated solvent extraction; Solid phase extraction; Gas chromatography; Soil

六六六和滴滴涕是我国较早使用的有机氯农药, 具有高毒性, 在环境中难降解, 易在生物体内富集, 干扰生物体的内分泌作用^[1]。分析土壤中六六六和滴滴涕时, 样品的提取和净化非常重要。传统的索氏提取萃取时间长, 耗费溶剂多, 容易造成二次污染。加速溶剂萃取 (ASE) 具有溶剂用量少、提取时间短、回收率高和提取自动化等优点^[2-5], 已被美国 EPA 收录为处理固体样品的标准方法之一^[6]。固相萃取 (SPE) 以固体物质作为萃取试剂, 从样品中提取、富集所需组分^[7], 也可用于提取液的净化^[8-9]。今采用 ASE 萃取 - SPE 净化 - 气相色谱法 (GC) 同时测定土壤中六六六和滴滴涕, 方法快速准确, 能够满足土壤中痕量物质的分析要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

One PSE 加速溶剂提取仪, 美国 Applied Separations 公司; VisiprepTM DL 12 孔固相萃取装置, 美国 SUPELCO 公司; Agilent 6980N 型气相色谱仪, 包括分流 - 不分流全自动进样器、电子捕获检测器和 Chem station 数据处理系统, 美国 Agilent 公司; HP - 5 弹性石英毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 美国 Agilent 公司; N - VEAPTM 111 型氮吹仪, 美国 Organomation Associates Inc 公司; Florisil SPE 小柱 ($6 \text{ mL}, 1 \text{ g}$), Silicycle 公司。

收稿日期: 2008 - 04 - 16; 修订日期: 2008 - 07 - 01

作者简介: 陆华 (1981—), 女, 湖北襄樊人, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

50.0 mg/L 有机氯农药混合标准溶液 (甲醇溶剂), 包括 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、P, P'-DDE、O, P'-DDT、P, P'-DDD、P, P'-DDT, 国家标准物质研究中心; 空白土壤样品, R. T. Corporation; 无水硫酸钠, 农残级, Sigma - Aldrich 公司, 使用前于 300 °C 烘 2 h; 丙酮、正己烷, 色谱纯, Tedia 公司; 石英砂, 分析纯, 25 目 ~ 50 目, 国药集团化学试剂有限公司, 试验前用丙酮提取 4 h, 再用高纯氮气吹干后保存; Spe-edTM PSE 基质分散剂, 美国 Applied Separations 公司; 玻璃棉, 使用前用正己烷提取 4 h, 再用高纯氮气吹干后保存; 高纯氮气, 纯度为 99.999%。

1.2 ASE 萃取

将土壤样品风干研磨过 100 目筛。取 20.0 g 样品与基质分散剂混合均匀后放入 33 mL 萃取池中, 在样品顶端铺约 1 cm 厚的石英砂, 再用玻璃棉填满萃取池。以丙酮/正己烷混合溶液 (体积比为 1:1) 为溶剂萃取, 条件如下: 温度 100 °C, 压力 8 MPa, 静态提取 10 min, 静态循环 1 次, 氮气吹扫 2 min, 萃取结束, 用无水硫酸钠干燥提取液, 氮气吹扫 (水浴温度不超过 35 °C) 浓缩至 1 mL, 转换溶剂为正己烷。

1.3 SPE 净化

使用 Fbrisil SPE 小柱净化, 去除提取液中的干扰物质。步骤为: 活化, 取 5 mL 丙酮/正己烷混合溶液 (体积比为 5:95) 加入柱管, 用真空泵以约 1 mL/min 的流量抽至液面与固相物质持平, 再加入 5 mL 正己烷同上处理, 注意避免柱床变干; 上样, 将提取液全部转移至已活化的小柱上, 用真空泵以 1 mL/min 的流量过柱, 待液面降至距固相表面约 1 mm 时, 关闭活塞, 弃去洗出液; 淋洗, 加入 5 mL 丙酮/正己烷混合溶液 (体积比为 5:95), 以 1 mL/min 的流量淋洗, 收集淋洗液, 在氮吹仪上用高纯氮气吹至近干, 转换溶剂为正己烷, 定容至 2.0 mL 待测。

1.4 色谱条件

进样口温度 240 °C; 检测器温度 280 °C; 载气为高纯氮气, 柱内流量 1.6 mL/min; 分流进样, 分流比 10:1; 进样体积 1 μ L; 采用程序升温: 150 °C (保持 2 min), 以 10 °C/min 升至 240 °C (保持 5 min), 再以 8 °C/min 升至 280 °C (保持 4 min)。

2 结果与讨论

2.1 定性方法

配制 200 μ g/L 有机氯农药混合标准溶液直接进样, 根据色谱峰保留时间定性。有机氯农药标准色谱峰见图 1。

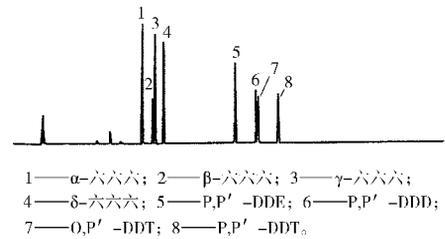


图 1 有机氯农药标准色谱峰

2.2 定量方法

用正己烷将 50.0 mg/L 有机氯农药混合标准溶液稀释配制成 25.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100 μ g/L、250 μ g/L、500 μ g/L 混合标准溶液系列, 在上述色谱条件下测定。以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 回归方程与相关系数见表 1。

表 1 有机氯农药标准曲线

化合物	回归方程	相关系数 r
-六六六	$y = 26.9x - 102$	0.9999
-六六六	$y = 9.63x + 47.5$	0.9997
-六六六	$y = 24.6x - 56.5$	0.9999
-六六六	$y = 23.1x - 83.2$	0.9999
P, P'-DDE	$y = 24.4x + 20.7$	0.9998
P, P'-DDD	$y = 18.4x + 11.5$	0.9999
O, P'-DDT	$y = 16.7x + 53.7$	0.9997
P, P'-DDT	$y = 20.7x + 7.08$	0.9999

2.3 方法检出限

采用基质加标 (加入 1.00 mL 25.0 μ g/L 有机氯农药标准混合溶液), 平行测定 6 次, 按照 3 倍标准差计算方法检出限。 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、P, P'-DDE、P, P'-DDD、O, P'-DDT、P, P'-DDT 的检出限分别为 0.06 μ g/kg、0.21 μ g/kg、0.11 μ g/kg、0.12 μ g/kg、0.08 μ g/kg、0.12 μ g/kg、0.14 μ g/kg、0.15 μ g/kg (以 20 g 土壤样品计)。

2.4 精密度与加标回收试验

取 6 份空白土壤样品, 分别加入 1.0 mL 100 μ g/L 有机氯农药混合标准溶液, 用该方法测定, 8 种化合物的加标回收率为 81.5% ~ 113%, 测定结果的相对标准偏差为 2.2% ~ 5.8%。

(下转第 47 页)

[参考文献]

- [1] 贾民选. 活性炭纤维的应用与开发 [J]. 科技情报开发与经济, 2004, 14(11): 205.
- [2] 姜军清, 黄卫红, 陆晓华. 活性炭纤维及其应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2001, 21(6): 4 - 6.
- [3] 石玉明, 姜蔚. 活性炭纤维在饮用水深度净化中的应用研究 [J]. 环境保护科学, 1999, 93(3): 16 - 17.
- [4] 纪荣平, 李先宁, 吕锡武. 太湖梅梁湾水源水中微囊藻毒素浓度的变化 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 20 - 22.
- [5] 戴军升, 刘鸣, 周亚康. GC/MS法测定黄浦江水中挥发性有机化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 17 - 20.
- [6] 李良, 于大伟, 关晓彤, 等. 吹脱法处理含油废水的实验研究 [J]. 辽宁化工, 2007, 36(8): 553 - 555.
- [7] 陈碧, 王雪燕. 几种吸附剂在印染废水脱色中的应用 [J]. 纺织科技进展, 2007, 4: 56 - 57.
- [8] 齐庚申, 张海丰, 季民, 等. 新型混凝剂在洗煤废水中的应用 [J]. 实验室科学, 2007, 1: 63 - 66.
- [9] NOHWA L, GARY A, JEAN P C, et al Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM) [J]. Water Research, 2004, 38(20).
- [10] 冯涛, 刘洪波, 陈姗姗. 高级氧化技术在有机废水处理中的研究与应用 [J]. 环境保护科学, 2007, 33(3): 29 - 31.
- [11] 王彦丽, 高晓红, 张小安. 环境保护中工业废水辐射处理研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 25 - 28.
- [12] 雷乐成, 汪大翠. 水处理高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 249 - 250.
- [13] 褚华宁, 张仁志, 韩恩山. 造纸废水的处理技术及研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 36 - 37.
- [14] 许芝, 费庆志, 刘晓旭. 不同填料影响生物接触氧化工艺处理效果的研究 [J]. 净水技术, 2007, 26(5): 55 - 58.
- [15] YU J J, CHOU S. Contaminated remedial investigation and feasibility removal of chlorinated volatile organic compounds from groundwater by activated carbon fiber adsorption [J]. Chemosphere, 2000, 41(3): 371 - 378.
- [16] 徐中其, 陆晓华. 活性炭纤维在硝基苯水溶液中的吸附和再生 [J]. 华中理工大学学报, 2000, 28(17): 2 - 104.
- [17] 李秋瑜, 刘亚菲, 胡中华, 等. 用生物活性炭纤维新技术去除水中有机污染物 [J]. 炭素技术, 2005, 1(24): 16 - 20.
- [18] 周娟娟, 胡中华, 吴海芳. 活性炭纤维及其在水处理中的应用 [J]. 环境污染与防治, 2003, 25(2): 80 - 82.
- [19] 尹艳娥, 胡中华, 刘亚菲, 等. 生物活性炭纤维处理微污染原水的研究 [J]. 给水排水, 2006, 32(增刊): 56 - 58.

本栏目责任编辑 李文峻

(上接第 29 页)

2.5 实际样品测定

用该方法测定来自奉贤区的某土壤样品, 分离效果较好, 土壤中的杂质干扰得到了有效去除, 8 种有机氯农药均被检出, 质量浓度为 $0.7 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 33.3 \mu\text{g}/\text{kg}$, 土壤样品色谱峰见图 2。

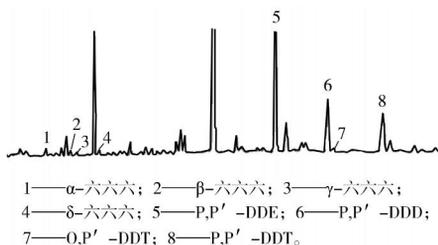


图 2 土壤样品色谱峰

3 结论

采用 ASE 萃取 - SPE 净化 - GC 法测定土壤中 8 种有机氯农药, 方法精密度良好, 准确度较高。采用该方法测定实际土壤样品, 8 种有机氯农药均检出并达到较好的分离效果, 能够满足土壤分析的要求。

[参考文献]

- [1] GUSTIN J L. Safety of chlorine production and chlorination processes [J]. Chemical Health and Safety, 2005(12): 5 - 16.
- [2] 崔艳红, 巨天珍, 曹军, 等. 加速溶剂提取法测定蔬菜中的多环芳烃和有机氯化物 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 364 - 367.
- [3] 刘静. 戴安公司 ASE 快速溶剂萃取技术——解决您化学实验样品前处理的最新技术 [J]. 检验检疫科学, 2003, 13(2): 58.
- [4] 杨云, 张卓珉, 李攻科. 加速溶剂萃取 - 气相色谱法测定土壤中的有机磷农药残留 [J]. 色谱, 2002, 20(5): 390 - 393.
- [5] 卢福峰, 邢核, 许秀艳, 等. ASE 萃取 - SPE 净化 - HPLC 法测定土壤中多环芳烃 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 25 - 27.
- [6] EPA 3545, Test methods for evaluating solid waste [S].
- [7] 王丽平. 固相萃取技术在环境分析中的应用 [J]. 中国科技信息, 2005(7): 9.
- [8] 谢湘云, 沈爱斯, 叶红雷, 等. 固相萃取小柱净化 - 气相色谱法测定土壤和沉积物中有机氯和拟除虫菊酯农药残留 [J]. 环境化学, 2006, 25(3): 347 - 350.
- [9] EPA 3620C, Florisil cleanup [S].