

文章编号：0254-5357(2009)06-0541-04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

超声提取 - 固相萃取小柱净化 - 气相色谱法 测定土壤中 14种有机氯农药

刘文长, 陶文婧, 程丽娅, 余 兴, 田 曼, 黄 勤, 李胜生
(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 对土壤中 14种有机氯农药的超声提取技术和磺化、固相萃取小柱两种净化方法进行系统研究。结果表明,超声提取节省提取时间,提高分析效率;磺化法和固相萃取小柱法都有净化作用,但磺化法使样品中的艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂全部损失;固相萃取小柱净化当丙酮 - 正己烷淋洗液体积比为 1 : 9,淋洗液收集 8 mL 时回收率 >90%,干扰最小。方法检出限为 0.63 ~ 2.59 μg/kg,精密度 (RSD, n = 7) 为 1.17% ~ 14.66%,基体加标平均回收率为 82.78% ~ 106.94%。方法用于生态地球化学调查评价批量土壤样品的实际分析,检测结果满足评价工作需要。

关键词: 有机氯农药; 超声提取; 磺化; 固相萃取; 气相色谱法; 土壤

中图分类号: O657.63; S482.32 **文献标识码:** B

Determination of Organochlorine Pesticides in Soil Samples by Gas Chromatography with Ultrasonic Extraction and Solid Phase Extraction

LIU Wen-zhang, TAO Wen-jing, CHENG Li-ya, YU Xing, TAN Man, HUANG Qin, LI Sheng-sheng
(Anhui Research Institute of Geological Experiment, Hefei 230001, China)

Abstract: In this paper sample pretreatment techniques including ultrasonic extraction and decontamination techniques of sulfonation and solid phase extraction (SPE) for determination of organochlorine pesticides in soil samples by gas chromatography were presented. The results show that ultrasonic extraction could save the sample treatment time and improve the efficiency of sample analysis. And both of the sulfonation and SPE provide better decontamination effect. But aldrin, dieldrin and endrin in the samples would be lost when sulfonation method was used. Under the optimized condition of acetone/n-hexane = 1 : 9 and using 8 mL leaching solution in SPE decontamination, the recovery of the analytes was better than 90% and with less interference. Detection limits of the method for organochlorine pesticides were 0.63 ~ 2.59 μg/kg and average recovery was 82.78% ~ 106.94% with precision of 1.17% ~ 14.66% RSD (n = 7). The method has been successfully applied to the determination of organochlorine pesticides in soil samples in Eco-geochemical Investigation and Assessment Program.

Key words: organochlorine pesticides; ultrasonic extraction; sulfonation; solid phase extraction; gas chromatography; soil

收稿日期: 2009-02-26; 修订日期: 2009-07-24

基金项目: 国土资源部地质大调查项目资助 (1212010511218)

作者简介: 刘文长 (1963-), 男, 安徽巢湖市人, 高级工程师, 从事形态分析和环境、生化样品分析研究。

E-mail: taowj@ah165.net

有机氯农药 (OCPs)由于性质稳定,在土壤、水体、生物体、大气等环境中残留量高、难以降解,且其具有高脂溶性使其易通过生物链富集^[1-2],因此环境样品中有机氯农药分析一直是研究的热点。目前持久性有机污染物 (POPs)的分析方法大多应用化学分析技术,而无论是常规分析还是仪器分析的基础都是样品的前处理。环境样品中 POPs 浓度都较低,通常在 10^{-9} 级,同时环境介质中含有多种干扰物。因此,POPs 的分析测定需要有效的提取方法和净化步骤以便浓缩和消除基体干扰,常用的提取方法有液-液提取、超声波提取^[3-4]、索氏提取^[5-6]、超临界流体提取^[7-8]和加速溶剂提取^[9-11]等。净化方法通常用磺化、弗罗里硅土小柱、氧化铝吸附色谱法、凝胶渗透色谱法等^[12-13]。

我国对 POPs 的研究起步较晚,国内研究主要集中在多氯联苯 (PCBs)^[14-16]和 OCPs^[17-19]的分析测定方面。生物样品和土壤样品中六六六和滴滴涕的分析各有一套国家标准^[20],这些方法对于其他有机氯农药的分析并不完全合适,在我国目前开展的生态地球化学评价有机污染物配套分析中有一定局限性,还有待进一步研究和完善。

在前人研究工作基础上,本文重点开展了超声提取可行性和固相萃取小柱净化技术的研究。通过大量的试验,确定了超声提取、固相萃取小柱净化后用电子捕获检测器气相色谱 (GC-ECD) 检测 POPs 的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和装置

CP-3800GC 气相色谱仪 (^{63}Ni 的电子捕获检测器,美国 Varian 公司), CP-24CB 弹性石英毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), BUG25 超声波仪 (必能信公司, 25 kHz, 500 W); SPE-12 固相萃取装置 (美国 Supelco 公司), HGC-24 氮吹仪 (上海泉岛科贸有限公司), ZFA02 旋转蒸发器 (上海玻璃仪器二厂), 索氏提取装置 (天长东风试验器械有限公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准溶液: p,p'-DDT 、 p,p'-DDD 、 p,p'-DDT 、 p,p'-DDT 、六氯苯、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹:浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$ (购自农业部环境保护科研监测所)。

替代物: PCB 103、PCB 204 (百灵威公司)。

正己烷、丙酮:农残级 (TEDA 公司)。

浓 H_2SO_4 : 色谱纯, 密度 1.848 g/mL。

无水 Na_2SO_4 : 优级纯, 在 450 马弗炉中烘烤 4 h, 备用。

氟罗里硅土小柱 (LC-Florisil): 每 6 mL 中含 1 g 氟罗里硅土 (美国 Supelco 公司)。

1.3 混合标准溶液配制

将各种单元素标准溶液按照比例混合配制成正己烷介质、各目标化合物浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液。

将替代物单元素标准溶液配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液。

1.4 分析条件

超声提取条件: 10 g 样品加入 80 mL 丙酮-正己烷 (体积比 1:1) 混合溶液, 加入 1 μL 替代物标准溶液, 超声提取 10 min。

固相萃取小柱的活化: 用 5 mL 丙酮-正己烷 (体积比 1:9) 混合溶液和 5 mL 正己烷先后淋洗固相萃取小柱。流速 60 滴/min。

进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$, 升温程序: 起始温度 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。

载气: 高纯氮气 (纯度 99.999%, 合肥六方气体公司), 流量 1.6 mL/min。恒流方式检测。

1.5 样品处理

称取 10 g 土壤样品, 加入 2 mL 蒸馏水, 加入 1 μL 替代物标准溶液, 加入 80 mL 丙酮-正己烷 (体积比 1:1) 提取溶液, 混合均匀后超声提取 10 min, 过滤浓缩至 1~3 mL, 通过已活化的氟罗里硅土小柱富集, 用丙酮-正己烷 (体积比 1:9) 混合溶液洗脱, 收集 8 mL 淋洗液。浓缩定容至 1 mL, 转移至 GC 小瓶, 用 GC-ECD 测定。

2 结果与讨论

2.1 超声提取与索氏提取的比较

分别称取 10 g 未知土壤样品 2 份, 分别加入 50 ng 待测组分, 采用超声提取和索氏提取进行比较实验。表 1 结果表明, 超声提取与索氏提取结果一致。超声提取时间 10 min, 索氏提取 4~6 h。采用超声提取节省时间, 提高效率, 可以很好地应用在批量样品的实际检测中。

表1 未知土壤样品中有机氯农药超声提取和索氏提取方式比较

Table 1 Comparison of analysis of OCPs in two unknown samples with ultrasonic extraction and Soxhlet extraction

有机氯农药	第1份样品		第2份样品	
	索氏	超声	索氏	超声
六氯苯	4.85	4.70	4.80	4.61
- HCH	4.64	4.46	4.67	4.54
- HCH	4.97	4.90	4.98	4.98
- HCH	5.84	5.57	5.95	5.51
七氯	4.65	4.56	4.71	4.57
- HCH	4.97	4.78	5.03	4.91
艾氏剂	4.56	4.44	4.55	4.44
氯丹	4.65	4.44	4.73	4.52
p, p'-DDE	5.72	5.75	6.16	6.42
狄氏剂	5.18	5.03	5.20	5.03
异狄氏剂	4.79	4.56	4.77	4.59
p, p'-DDD	5.65	5.49	5.77	5.60
o, p'-DDT	4.53	4.39	4.56	4.50
p, p'-DDT	4.59	4.58	4.59	4.57

表中数据的单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$

2.2 磺化净化和固相萃取小柱净化的比较

磺化净化:将提取液转入500 mL分液漏斗中,首先用100 mL 20 g/L Na_2SO_4 溶液洗涤滤液两次,弃取水相,加入6~10 mL浓 H_2SO_4 对提取液进行磺化,振荡萃取,静置分层后弃取下层酸相,上层正己烷相再加入浓 H_2SO_4 同法磺化,直到酸相无色为止,一般1~3次。然后用50 mL 20 g/L Na_2SO_4 溶液洗涤正己烷相的残酸至pH为4~5,放尽水相后,将正己烷相移入旋转蒸发瓶中浓缩至小体积,转入刻度比色管中,在氮吹仪上浓缩定容至1.0 mL,上机测定。

固相萃取小柱净化:将提取液用水浴40的旋转蒸发器浓缩至1~3 mL后进行固相萃取小柱净化。首先用5 mL丙酮-正己烷(体积比1:9)淋洗液和5 mL正己烷活化固相萃取小柱,再将浓缩的提取液过小柱,最后用丙酮-正己烷(体积比1:9)淋洗液淋洗小柱,收集淋洗液8 mL,用氮吹仪浓缩定容至1.0 mL,上机测定。

选取标准溶液,分别进行平行3次磺化净化和固相萃取小柱净化,结果见表2。磺化法净化艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂全部损失,其余组分的回收率(R)为84.38%~104.69%;固相萃取小柱净化回收率为81.25%~109.38%。

2.3 淋洗液收集体积的优化

在固相萃取小柱净化过程中,淋洗液收集越多,回收率越高;但是干扰组分被洗脱的也越多,所

以需要选择合适的淋洗液回收体积。

将加标提取液进行固相萃取小柱淋洗,收集的淋洗液每2 mL上机检测一次,计算不同淋洗液体积下各组分的回收率。表3结果显示,收集淋洗液6~8 mL后,回收率基本不变,所以确定淋洗液回收体积为8 mL。

表2 磺化净化和固相萃取小柱净化有机氯农药回收率比较

Table 2 Comparison of recovery of OCPs with sulfonation and SPE purification methods

有机氯农药	磺化净化 $R/\%$			固相萃取净化 $R/\%$		
	第1次	第2次	第3次	第1次	第2次	第3次
六氯苯	85.94	90.63	87.50	84.38	82.81	87.50
- HCH	84.38	90.63	84.38	82.81	82.81	95.31
- HCH	85.94	87.50	85.94	90.63	98.44	106.25
- HCH	93.75	93.75	106.25	90.63	98.44	103.13
七氯	95.31	93.75	93.75	89.06	92.19	98.44
- HCH	87.50	89.06	92.16	106.25	96.88	98.44
艾氏剂	-	-	-	84.38	82.81	84.38
氯丹	100.00	93.75	95.31	93.75	104.69	104.69
p, p'-DDE	84.38	87.50	93.75	92.19	101.56	107.81
狄氏剂	-	-	-	95.31	90.63	101.56
异狄氏剂	-	-	-	90.63	98.44	101.56
p, p'-DDD	96.88	92.19	100.00	84.38	100.00	100.00
o, p'-DDT	101.56	96.88	92.19	101.56	106.25	101.56
p, p'-DDT	103.13	90.63	89.06	101.56	92.19	93.75

表3 不同体积淋洗液有机氯农药的回收率

Table 3 Effect of leaching solution volume on OCPs recovery

有机氯农药	回收率 $R/\%$					
	2 mL	4 mL	6 mL	8 mL	10 mL	12 mL
六氯苯	1.60	93.60	93.90	93.90	93.90	93.90
- HCH	0.00	89.20	89.50	89.50	89.50	89.50
- HCH	0.00	92.30	92.80	92.80	92.80	92.80
- HCH	0.10	87.70	90.10	90.50	90.70	90.90
七氯	2.60	101.00	101.40	101.40	101.40	101.40
- HCH	0.00	96.30	98.10	98.30	98.40	98.40
艾氏剂	7.90	98.30	98.80	98.80	98.80	98.80
氯丹	0.00	96.00	97.50	97.50	97.50	97.50
p, p'-DDE	6.00	102.90	104.20	104.40	104.60	104.70
狄氏剂	0.00	98.40	100.20	100.40	100.50	100.60
异狄氏剂	0.00	107.70	109.80	110.00	110.10	110.20
p, p'-DDD	0.80	107.90	109.10	109.20	109.20	109.20
o, p'-DDT	0.00	99.00	101.20	101.60	101.80	102.00
p, p'-DDT	0.00	116.40	117.30	117.30	117.30	117.30

2.4 方法检出限、回收率和精密度

配制6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和60.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的标准土壤样品各7份,经过全流程处理,上机检测,计算其平均回收率(R)和相对标准偏差(RSD),结果见表4。以

6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 3 倍标准偏差作为方法检出限 (L_D)。结果表明, 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 土壤样中各目标化合物回收率为 82.78% ~ 106.94%, RSD 为 3.86% ~ 14.66%; 60.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 土壤样中各目标化合物回收率为 87.85% ~ 105.38%, RSD 为 1.17% ~ 8.65%。

表 4 方法检出限、回收率和精密度

Table 4 The detection limit, recovery and precision of the method

有机氯农药	检出限 L_D / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	土壤标样 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		土壤标样 60.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		R / %	RSD / %	R / %	RSD / %
六氯苯	1.27	96.11	7.33	93.93	1.17
- HCH	1.07	92.22	6.42	95.60	1.45
- HCH	0.63	90.42	3.86	95.21	3.28
- HCH	1.43	96.94	8.22	102.22	6.78
七氯	1.13	92.92	6.76	94.28	2.86
- HCH	1.47	95.69	8.51	105.38	7.36
艾氏剂	2.34	97.64	13.29	96.49	4.66
氯丹	0.73	82.78	4.88	95.50	5.29
p, p' - DDE	1.13	95.56	6.58	87.85	4.92
狄氏剂	0.88	92.92	5.25	94.15	5.36
异狄氏剂	1.61	93.47	9.57	92.90	7.03
p, p' - DDD	1.62	100.69	8.91	94.14	6.64
o, p' - DDT	2.59	98.19	14.66	90.25	8.65
p, p' - DDT	1.15	106.94	5.97	88.36	7.50

3 实际样品分析

对来自吉林省的 300 组土壤样品按照本方法进行检测, 要求组分回收率在 70% ~ 120%; 要求平行样相对偏差满足检测结果 $3L_D$ 时小于 66.6%, 检测结果 $3L_D$ 时小于 50%。总共进行了 12 组基体加标和 9 组空白加标分析, 准确度合格率 99.32%。另外进行了 60 组平行样重复检验, 精密度合格率 98.85%。

4 结语

采用超声提取 - 固相萃取小柱净化 - 气相色谱法测定土壤中 16 种有机氯农药, 有效地节省了分析时间, 提高了分析效率, 消除了碘化法中艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂的损失。利用此方法对有机污染物的 GC - ECD 测定结果准确可靠, 满足开展生态地球化学评价土壤样品中 POPs 的检测需求。

5 参考文献

- [1] McGinn A P. POPs Culture [J]. *World Watch*, 2000, 26 - 36
[2] 张文君. POPs 公约简介 [J]. 农药, 2000, 39 (10):

- 43 - 46
- [3] 任丽萍, 周启星, 宋玉芳, 张倩茹, 王美娥. 污染土壤和底泥中可提取态有机氯化物的分析方法研究 [J]. *环境科学学报*, 2002, 22 (6): 701 - 705.
- [4] 郑和辉, 叶常明. 环境样品中乙草胺和丁草胺的残留分析 [J]. *中国环境科学*, 2001, 21 (3): 217 - 220.
- [5] Wang H, Wang C X, Wu W Z, Mo Z, Wang Z J. Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2003, 50 (4): 557 - 562.
- [6] 周永武, 邵令娴. 毛细管色谱定量分析底泥中有机氯化合物 [J]. *中国环境监测*, 1990, 6 (2): 17 - 18.
- [7] Hopper M L. Extraction and cleanup of organochlorine organophosphorous pesticide residues in fats by supercritical fluid techniques [J]. *AOAC International*, 1997, 80 (3): 639 - 646.
- [8] Hills J W, Hill H H. Translation and optimization of supercritical fluid extraction methods to commercial instrumentation [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1993, 31: 1 - 5.
- [9] Test methods for evaluating solid waste, Method 3541 [M]. 3rd ed. US GPO: Washington DC, 1995.
- [10] 杨曼君. 农药残留分析中的提取新技术 [J]. *农药科学与管理*, 2002, 21 (1): 13 - 15.
- [11] 卞世芬, 刘克纳, 阎炎, 侯小平, 宋强, 沈冬青. 加速溶剂提取技术及其在环境分析中的应用 [J]. *环境化学*, 1997, 16 (4): 387 - 391.
- [12] 曲健, 郑兴宝. 有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法 [J]. *环境监测管理与技术*, 2008, 20 (5): 49 - 51.
- [13] 黄骏雄. 环境样品前处理技术及其进展 (二) [J]. *环境化学*, 1994, 13 (2): 181 - 192.
- [14] 陈正夫, 陈开. GC/MS 检测环境中多氯联苯 [J]. *质谱学报*, 1999, 20 (3): 3 - 4.
- [15] 张景明, 胡冠九, 周春宏. 多氯联苯的气相色谱 / 质谱 / 质谱 (GC/MS/MS) 法测定 [J]. *中国环境监测*, 2003, 19 (3): 5 - 8.
- [16] 周密. 环境样品中多氯联苯分析的新进展 [J]. *环境监测管理与技术*, 1995, 7 (2): 12 - 14.
- [17] 李军. 超声提取 - 气相色谱法测定覆盖区土壤中六六六和滴滴涕 [J]. *岩矿测试*, 2003, 22 (4): 248 - 253.
- [18] 陈玉芬, 王平, 杨军. 气相色谱测定新鲜荔枝中“六六六”农药残留 [J]. *华南农业大学学报*, 2000, 21 (4): 89 - 91.
- [19] 杨丽莉, 邓延慧. 超声波提取 - 气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕 [J]. *环境监测管理技术*, 2002, 14 (3): 33 - 34.
- [20] GB/T 14550—2003, 土壤质量六六六和滴滴涕的测定; 气相色谱法 [S].