

含硫沉积物中有机氯农药的样品 提取、净化与测定

施治¹, 潘波¹, 范巍¹, 刘宇¹, 曹军¹, 李本纲¹,

徐福留¹, 沈伟然², 秦宝平², 孙韧², 张震², 陶澍¹

(1. 北京大学城市与环境学系地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871;

2. 天津市环境保护局, 天津 300191)

摘要:利用 GC-ECD 研究了天津污灌区沉积物中 16 种有机氯农药的提取和测定方法。考察了加速溶剂提取的提取条件、样品净化方法和 GC-ECD 的测定条件。结果表明, 在 125 °C 用 1:1 正己烷和二氯甲烷提取静态 10 min, 2 次循环, 磺化, 过 florisil 层析柱, 铜粉脱硫后用 GC-ECD 测定可以得到很好的效果。主要 7 种物质的方法回收率在 75% ~ 91% 之间, 重现性较好。天津代表性沉积物中 7 种主要 OCPs 的实测浓度在 0.380 ~ 2.093 mg · kg⁻¹ 范围内。

关键词: 含硫沉积物; 有机氯农药; 加速溶剂提取; 净化

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2003)06-0689-04

A Procedure for Determination of Organochlorine Pesticides in Contaminated Sediment Samples

SHI Zhi¹, PAN Bo¹, FAN Wei¹, LIU Yu¹, CAO Jun¹, LI Ben-gang¹, XU Fu-liu¹, SHEN Wei-ran², QIN Bao-ping², SUN Ren², ZHANG Zhen², TAO Shu¹,

(1. Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. The Environmental Protection Bureau of Tianjin, Tianjin 300191, China)

Abstract: A procedure for determination of 16 organochlorine pesticides (OCPs) in sediment in the presence of sulfur taken from Tianjin was developed. The sample was distilled with the accelerated solvent extraction (ASE), cleaned-up by florisil column chromatography with copper powder and measured by GC-ECD. The optimal condition for extraction is 125 °C with a mixture of hexane and dichloromethane for 10 min and 2 cycles. The recoveries for 7 primary OCPs were in a range of 75% ~ 91%. The levels of 7 primary OCPs in a composed sample collected from Tianjin were in a ranges of 0.380 ~ 2.093 mg · kg⁻¹.

Keywords: sediment; sulfur; OCPs; ASE; clean up

沉积物是有机氯农药(OCPs)迁移归趋的一种重要的环境介质。沉积物中有机氯农药的提取方法主要有:索氏提取、超声波提取、微波萃取、加速溶剂提取及超临界流体萃取等^[1]。其中加速溶剂提取由于其提取速度快,溶剂消耗少进而由浓缩等步骤造成的样品损失也少,而提取回收率可同一些耗时、耗溶剂的传统方法相媲美,在近来的研究中应用广泛^[2]。在 OCPs

分析中,色谱依然是最为常用的分析方法。应用色谱法的关键在于在尽可能减少样品损失的前提下除去干扰物质及可能污染毛细管色谱柱及检测器的物质,如硫化物、色素、腐植酸和水等^[3]。我国多数河流遭受严重污染,这些严重污染沉积物的 OCPs 测定中脱硫是前处理的关键环节。由于 OCPs 大多对酸稳定,故可采用磺化法净化,并配合柱层析法^[4]。美国环保局也推荐了一些方法^[5]。对于脱硫, Jensen 等人探讨了用四丁基氨-亚硫酸盐法去除沉积物中不同含量的硫^[6],但此方法试剂不易获取,步骤也较为繁琐。铜粉脱硫是另一种更实用的选择,也是本研究探讨的方法之一^[5, 7]。作为系统研究天津河流及鱼塘沉积物中

收稿日期: 2003-02-02

基金项目: 国家自然科学基金(40031010, 40024101)

作者简介: 施治(1978—),男,硕士研究生,研究方向为环境地球化学。

联系人: 陶澍。E-mail: taos@urban.pku.edu.cn

OCPs 的前期工作, 本实验的目的在于建立适用于沉积物 OCPs 测定的可靠方法, 包括提取条件、净化方法和测定条件。

1 材料与方法

污灌区沉积物样品采自天津黄庄千米桥, 经离心脱水 (TDL-5 离心机, 转速 $3\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 后自然风干, 用磨机 (Fritsch, pulverisette 2) 研磨过 20 目筛。用加速溶剂提取法 (DIONEX ASE-300) 提取。称 10 g 样品, 与 10 g 无水硫酸钠及 2 g 铜粉混合, 装入 34 mL ASE 萃取池中。比较 3 种提取剂: 1:1 正己烷和二氯甲烷、1:1 二氯甲烷和丙酮、1:1 正己烷和丙酮。同时研究温度、循环次数、 N_2 吹扫时间等参数对提取效率的影响。提取液转移至茄形瓶内, 旋转蒸发 (上海申生, R-201) 至 10 mL 左右, 完全转移至分液漏斗中。对比浓硫酸磺化法与二甲基甲酰胺 (DMF) 液液萃取法^[4]。磺化时, 按少量多次原则, 至下层浓硫酸溶液基本澄清为止 (约耗 20 mL 浓硫酸), 再用 4% Na_2SO_4 溶液洗涤有机相中残余的酸两次。液液萃取之后, 被净化的农药转入正己烷溶液中, 但色素基本未除去。用 Florisil 柱进一步净化 (柱长 35 cm, 内径 10 mm)。柱中依次装入脱脂棉、5 mL 乙醇、1 cm 无水硫酸钠、1 g 铜粉、1 cm 无水硫酸钠、6 g 弗罗里硅土 (活化后按比例加蒸馏水脱活)、1 cm 无水硫酸钠。将经初步净化的溶液浓缩至 1 mL 移入层析柱上, 依次用 50 mL 正己烷溶液及 50 mL 含 20% 或 30% 二氯甲烷 (V/V) 的正己烷溶液淋洗 ($2.0\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。两份淋出液一并收集于茄形瓶内, 浓缩至 1 mL, 转移至指管中氮吹定容至 1.0 mL。淋出曲线作法: 每 6 mL 淋出液收集一指管, 再氮吹定容至 1.0 mL。

样品用 GC (Agilent 6890 plus, μECD 检测器, HP-5 石英毛细管色谱柱: $30\ \text{m} \times 0.32\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$) 测定。测定条件为: 进样量 $1\ \mu\text{L}$ 。载气 N_2 , 尾吹 60

$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样口 $220\ ^\circ\text{C}$, 检测器 $280\ ^\circ\text{C}$; 不分流进样方式, 进样 0.75 min 后吹扫。升温程序: 初始 $50\ ^\circ\text{C}$, 以 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $150\ ^\circ\text{C}$, 再以 $3\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 $240\ ^\circ\text{C}$, 保留 10 min。外标法峰面积定量所测得的化合物, 多点定标法确定定量分析的工作曲线。标样的出峰顺序用 GC/MS (Agilent 6890GC/5973MSD, HP-5MS 毛细管色谱柱 $30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm}$) 确定。色谱条件为: 进样量 $1\ \mu\text{L}$ 。载气 He, 柱前压 0.03 MPa, 流速 $37\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。进样口温度 $280\ ^\circ\text{C}$, 不分流进样方式。质谱条件为: EI 电离源 70 eV, 质量范围 45 ~ 600 amu, 倍增器电压 1288 V, 离子源温度 $230\ ^\circ\text{C}$ 。

所用试剂包括: 分析纯正己烷、二氯甲烷 (蒸馏提纯^[4])、无水硫酸钠 ($650\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 10 h)、二甲基甲酰胺 (正己烷饱和^[4]) 和优级纯高纯铜粉 (用前活化^[8])。100 ~ 200 目氟罗里硅土 $650\ ^\circ\text{C}$ 灼烧过夜, 用前 $130\ ^\circ\text{C}$ 活化 10 h。16 种 OCPs 依次为: (1) α -HCH、(2) β -HCH、(3) δ -HCH、(4) γ -HCH、(5) 七氯、(6) 艾氏剂、(7) 环氧七氯-B 型异构体、(8) 硫丹 I、(9) 狄氏剂、(10) p, p'-DDE、(11) 异狄氏剂、(12) 硫丹 II、(13) p, p'-DDD、(14) 异狄氏剂醛、(15) 硫丹硫酸酯、(16) p, p'-DDT (Agilent, 8500-5896, 8500-6054)。化合物 1 ~ 7 浓度为 $100.4\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 化合物 8 ~ 12 浓度为 $200.4\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 最后 4 种浓度为 $601.6\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。标样用 N_2 吹干甲醇溶剂并用正己烷配成溶液。

2 结果和讨论

2.1 加速溶剂提取条件优化

比较了不同提取溶剂对 OCPs 的提取效率 ($125\ ^\circ\text{C}$, 静态提取 10 min, 2 次循环, N_2 吹 60 s), 结果如图 1 (左) 所示。从图中可以看出正己烷与二氯甲烷的混合溶剂提取效果最好, 大多数物质的回收率比后两者的高 5% ~ 30%, 个别化合物的差异在情理之中^[9]。此

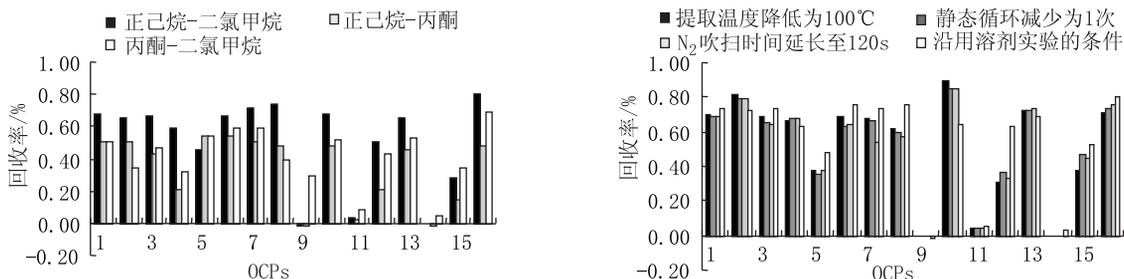


图 1 不同提取溶剂 (左) 和提取条件 (右) 提取效果比较

OCPs 依次为: α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 γ -HCH、七氯、艾氏剂、环氧七氯-B 型异构体、硫丹 I、狄氏剂、p, p'-DDE、异狄氏剂、硫丹 II、p, p'-DDD、异狄氏剂醛、硫丹硫酸酯、p, p'-DDT

Figure 1 Comparison of the recoveries obtained from various solvents used (left) and extraction conditions (right)

外,使用正己烷与二氯甲烷混合溶剂时,磺化中分层快。使用正己烷和丙酮混合溶剂时,磺化反应剧烈,溶液分层也很慢。

选用正己烷与二氯甲烷混合溶剂,对提取温度、提取时间和 N₂ 吹扫时间等其他提取条件的比较结果在图 1(右)中给出。温度和时间在给定范围内差别不大。Schantz 等用 ASE 提取河流与海洋沉积物中的 OCPs 时,发现温度从 50 °C 升高到 100 °C 后进入平台期^[8],这与本实验结果相符。

2.2 磺化与液液萃取的比较与选择

比较磺化和液液萃取时,后 50 mL 的淋洗剂采用含 20% 或 30% 二氯甲烷(V/V)的正己烷溶液两种配比。共 4 种净化方法。比较结果如图 2 所示。

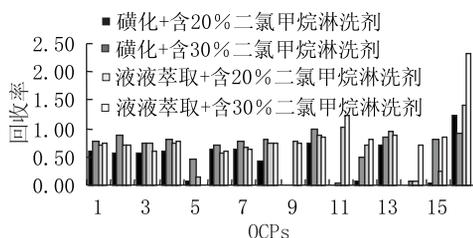


图 2 4 种净化方法的回收率比较

Figure 2 Comparison of the recoveries of four clean-up procedures

结果表明,磺化+30%淋洗剂的方法有较高的回收率。增大淋洗剂的极性可以淋出更多待测物质,但同时也淋出了更多的吸附在 florisil 上的强极性干扰物。如液液萃取在含 30% 二氯甲烷正己烷溶液作为淋洗剂时,色素常走穿柱子。故二氯甲烷的比例不宜高于 30%,更强极性的物质需要用 HPLC 测定。

2.3 Florisil 脱活比的选择

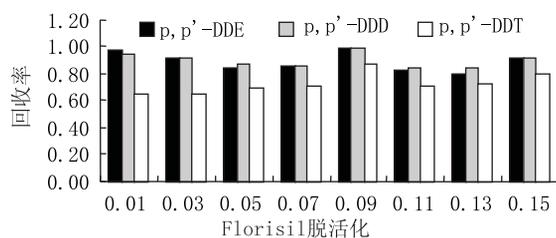
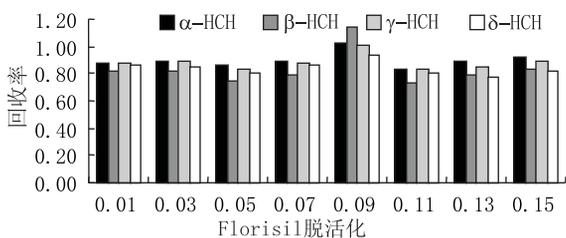


图 3 不同 florisil 脱活比下 HCHs 和 DDE、DDD、DDT 回收率比较

Figure 3 Comparison of the recoveries of HCHs, DDE, DDD and DDT under various florisil deactivated percentages

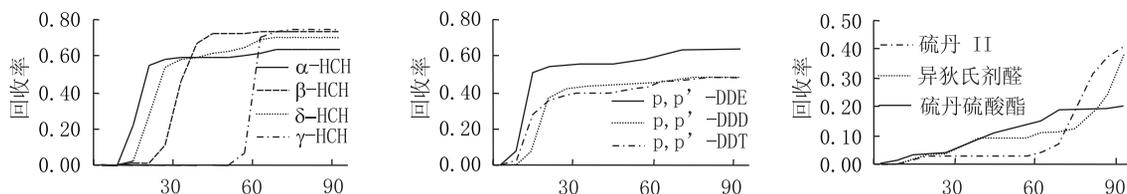


图 4 OCPs 的淋出曲线

Figure 4 Elution curves for 10 representative OCPs

活化好的 florisil 具有过强的吸附能力,常需要在使用前进行脱活。实验中选择了 1%、3%、5%、7%、9%、11%、13% 及 15% 8 种比例脱活比。以 HCHs 和 DDT、DDD、DDE 为例(图 3)可以看出,尽管随着脱活比的增大,回收率有起伏波动,但 9% 明显为一最佳点,各对象该步骤回收率都接近 100%。

2.4 淋出曲线

HCHs、DDE、DDD 和 DDT 的淋出曲线如图 4(左、中)所示。图 4(右)给出的是硫丹 II、异狄氏剂与硫丹硫酸酯的淋出曲线。

对 HCH 和 DDTs,除前 6 mL 无 OCPs 淋出之外,之后均有样品淋出,其中 HCHs 在 70 mL 淋洗剂之后不再淋出,而 DDT、DDD、DDE 等 3 种物质在约 80 mL 之后不再淋出。此外,前 6 mL 及后 20 mL 中并未出现明显的干扰物质。譬如图 5(右)中的 P 峰出现在 10 ~ 50 mL 淋出液中,而这段时间内恰好有大量样品一同淋出,所以无须舍弃前 6 mL 及后 20 mL 淋出液。其他物质的淋出规律类似。对图 4(右)中的几种 OCPs,可适当加大淋洗剂用量,直到观察到平台期出现为止。

2.5 硫与其他物质的干扰

硫及其化合物的干扰是此类分析最大的困难之一。由于硫与有机氯农药的溶解特性相似,进行残留分析时常常成为有机氯农药的共提物,用常规液-液萃取和层析柱方法很难去除。高含量硫会造成一段时间内 ECD 饱和,形成一个大的平台(如图 5 左)。含硫量低时,则会在色谱图上出现 3 个或更多的特征峰,干扰 BHC 同分异构体及 Aldrin 的测定^[6]。本实验中在 ASE 萃取池和层析柱中分别加入 2 g 和 1 g 铜粉,

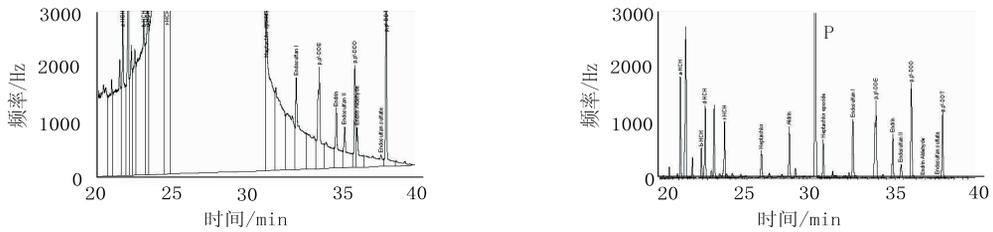


图 5 脱硫与不脱硫色谱图对比

Figure 5 Chromatograms with (right) and without (left) desulfurization

有效地除去硫所产生的干扰(图 5 右)。

2.6 分析方法的确定

归纳上述结果,以 HCH 和 DDT 为重点,确定以下分析方法:10 g 样品与 10 g 无水硫酸钠及 2 g 铜粉混合后,用 1:1 正己烷和二氯甲烷进行加速溶剂提取(125 °C,1 500psi,预热 5 min,静态提取 10 min,2 次循环, N₂ 吹扫 60 s);旋转蒸发浓缩后磺化,过 florisil 柱层析(脱活比 9%),用 50 mL 正己烷与 50 mL 含 30% 二氯甲烷的正己烷溶液依次淋洗,淋洗液旋转蒸发浓缩、N₂ 吹定容后用 GC-ECD 测定。上述 16 种 OCPs 回收率分别为:0.79、0.88、0.75、0.81、0.46、0.69、0.76、0.82、0.00、0.98、0.04、0.48、0.86、0.08、0.80 和 0.91。其中狄氏剂等 3 种农药回收率极低,该方法显然不适合这些化合物的测定。其他化合物回收率都在 70% 以上。用该方法测得的天津黄庄千米桥沉积物中 α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 γ -HCH、p、p'-DDE、p、p'-DDD、和 p、p'-DDT 的含量分别为 0.533、0.684、0.380、0.703、1.707、1.173 和 2.093 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 刘虎威,肖宁宁,李润锴. 河流沉积物中有机污染物的分析研究

进展[J]. 中国环境监测, 17(5): 12-16.

- [2] Heemken O P, Theobald N, Wenclawiak B W. Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, sonication, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69: 2171-2180.
- [3] 周传光,徐恒振,马永安,等. Florisil 柱层析与 GC-ECD 测定海洋环境样品中的 OCPs[J]. 交通环保, 2000, 21(2): 10-13.
- [4] 樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
- [5] 美国环境保护局. 中国环境监测总站, 等译. 固体废弃物试验分析评价手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [6] Soren Jensen, Lars Renberg, Lars Rentergardh. Residue Analysis of Sediment and Sewage Sludge for Organochlorines in the Presence of Element Sulfur[J]. *Analytical Chemistry*, 1977, 49: 316.
- [7] 朱雪梅,郭丽青,崔艳红,等. 环境化学, 2002, 21(2): 177-182.
- [8] Schantz M M, Nichols J J, Wise S A. Evaluation of pressurized fluid extraction for the extraction of environmental matrix reference materials [J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69: 4210-4219.
- [9] Erland Björklund, Tobias Nilsson. Pressurised Liquid Extraction of Persistent Organic Pollutants in Environmental Analysis[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19: 434-445.