

土壤中有机氯农药残留分析前处理方法研究

许行义,刘劲松,庞晓露

(浙江省环境监测中心站,浙江 杭州 310012)

摘 要:本文利用硅胶柱、氟罗里土柱净化前处理方法对浙江某地区土壤样品中六六六、滴滴涕有机氯农药的残留量进行分析,并与现行的 GB/T 14550-1993 浓硫酸净化前处理方法进行比较。实验结果表明,采用柱净化前处理方法加标回收率在 78%~121%,两种前处理方法所得气相色谱分析结果的平均相对标准偏差小于 $\pm 20\%$,表明利用柱净化前处理方法能满足痕量有机物残留分析的要求。

关键词:毛细管气相色谱法;土壤;有机氯农药

中图分类号:O658

文献标识号:A

文章编号:1671-8798(2003)S0-0036-03

有机氯农药滴滴涕等是当今危害人类健康的内分泌干扰物,易于在土壤、底泥中和生物体内富集。我国八十年代初即停止了六六六、滴滴涕的生产,但近年来土壤样品中六六六、滴滴涕仍有检出。因此,对土壤中六六六、滴滴涕这一类持久性有机污染物残留量的监测仍是环境监测中不可忽略的工作。

本文对土壤样品的索氏提取液分取利用酸性硅胶柱、氟罗里土柱净化方法进行前处理,利用毛细管气相色谱法对其中六六六、滴滴涕这一类持久性有机污染的残留量进行测定,微池电子捕获检测器检测,并将此方法与 GB/T 14550-1993 浓硫酸净化前处理方法进行比较。通过对两种纯化方法所得样品气相色谱分析结果的相对标准偏差及加标回收率等实验数据的分析,判断利用柱净化技术作为土壤中六六六、滴滴涕有机氯农药残留分析前处理方法的可靠性。

1 实验部分

1.1 气相色谱分析条件

采用美国 Agilent 公司 HP6890 气相色谱仪(配⁶³Ni μ -ECD 微池电子捕获检测器),配 HP-5 色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m),柱流速为 1.8 mL/min,程序升温模式为 80℃~180℃(10℃/min)~280℃(5℃/min)(后恒 3 min),汽化室为 290℃,检测器温度为 300℃。

1.2 试剂及材料

八种有机氯农药混合标准溶液(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,浓度均为 0.1 mg/mL)由国家标准物质研究中心提供。二氯甲烷、丙酮、正己烷为进口农残级,石油醚为光学纯,无水硫酸钠和浓硫酸为分析纯。酸性硅胶 44%浓硫酸+56%硅胶混合后用玻璃搅拌直至颗粒均匀为止。氟罗里土 130℃干燥箱内烘 16 小时活化,冷至室温加 1%的纯水去活性,备用。

1.3 样品预处理

先取某地区土壤样品 5 个,于实验室自然风干。称取一定量风干样品,加入约 5 克无水硫酸钠,以 150 mL 丙酮+正己烷(1:1)溶液于索氏抽提器(事先以 150 mL 的 1:1 丙酮+正己烷预抽提 2 h)中回流提取 8 h,

收稿日期:2003-10-5

作者简介:许行义(1968-),男,工程师,浙江人,主要从事环境监测方面的研究。

冷却后浓缩定容至 10 mL。提取液分别以柱净化和浓硫酸净化两种方法进行预处理。所选样品中的 1 #、2 #、3 # 样品均分成两份进行两种净化方法的比对实验,其中 A 为柱净化预处理,B 用浓硫酸净化预处理,4 # 和 5 # 样品均分成三份,分别采用柱净化和浓硫酸净化预处理,并进行加标回收实验。

1.3.1 柱净化法

1.3.1.1 硅胶柱净化 在层析柱中依次加入玻璃棉,10 g 酸性硅胶,10 mm 高的无水硫酸钠,再加入约 20 mL 正己烷淋洗,轻敲柱子使之填充均匀并无气泡,排出并弃去淋洗液,关闭活塞。将样品提取液转移至硅胶柱内,以 150 mL 正己烷淋洗(控制流速在 2-4 mL/min),收集洗脱液并浓缩,待氟罗里土柱净化。

1.3.1.2 氟罗里土柱净化 在层析柱中依次放入玻璃棉、无水硫酸钠、5 g 氟罗里土、无水硫酸钠,再加入 20 mL 正己烷淋洗,轻敲柱子使之填充均匀并无气泡,排出过量正己烷至刚好淹没硫酸钠层,关闭活塞。将经硅胶柱净化后的浓缩液转移至柱内,然后以 100 mL 二氯甲烷-正己烷(3:7)淋洗,洗脱液收集于烧瓶中,浓缩洗脱液并定容至 5 mL,待气相色谱分析。

1.3.2 浓硫酸净化法 在 250 mL 分液漏斗中加入 100 mL 石油醚,然后将欲净化样品提取液转移至分液漏斗中,每次加入约 30 mL 浓硫酸,振摇,静置分层后,弃去硫酸层,按上述步骤重复数次,直至提取液二相界面清晰均呈无色透明时止。再向弃去硫酸层的提取液中加入一定量的硫酸钠溶液,振摇,静置分层后弃去水层,如此重复至提取液呈中性止。提取液经装有无水硫酸钠的漏斗收集烧瓶中,浓缩定容至 5 mL,待气相色谱分析。

2 分析结果与讨论

2.1 标准系列溶液配制与分析

将浓度为 0.1 mg/mL 含 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 八种有机氯农药的标准贮备溶液,分别配制浓度为 2.0,4.0,10,25 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液,在上述气相色谱条件下进样分析,八种有机氯农药组份的相对标准偏差均小于 $\pm 10\%$,各组分相关系数均在 0.999 0 以上。八种有机氯农药的气相色谱图见图 1。

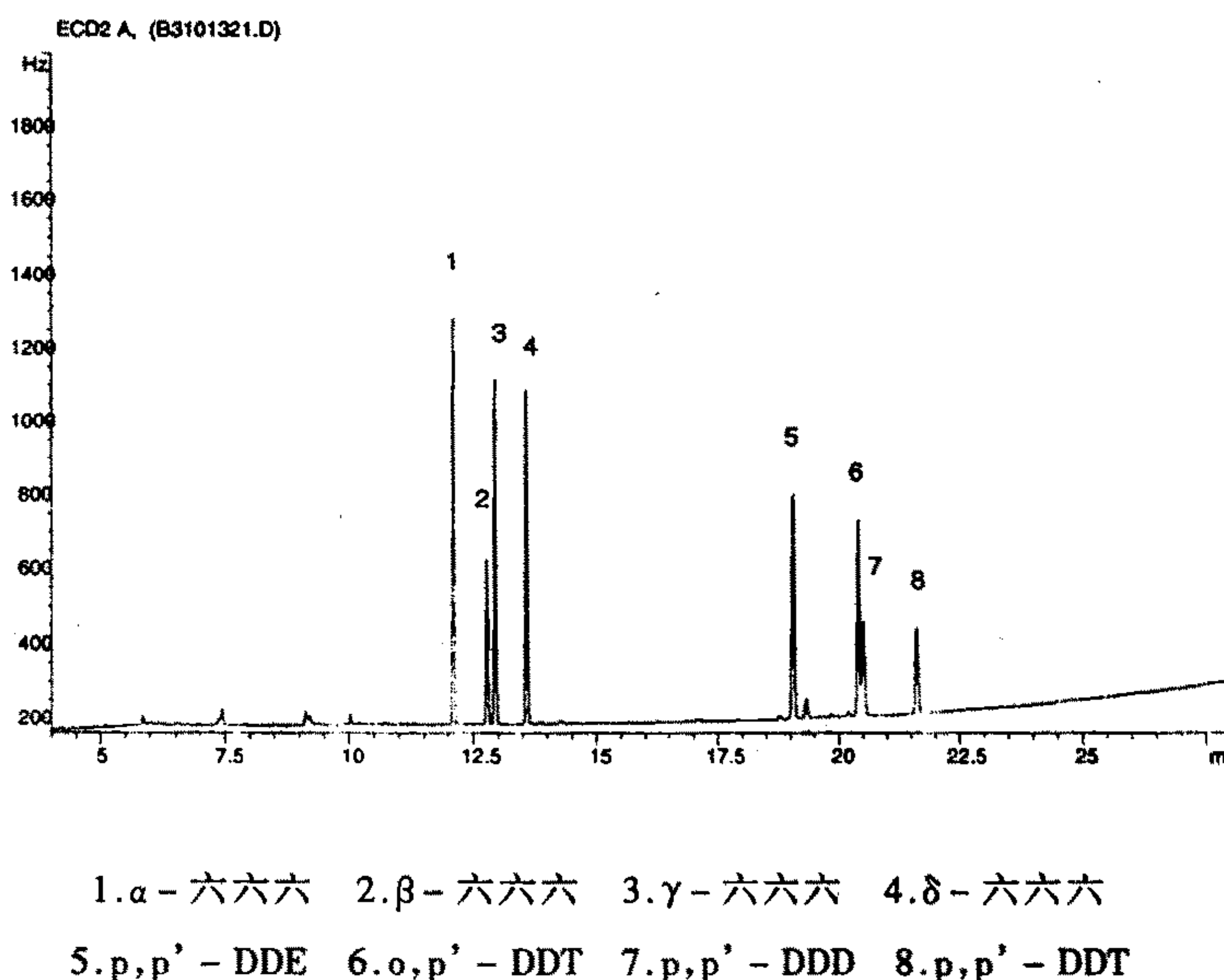


图1 八种有机氯农药的气相色谱图

2.2 样品分析结果与讨论

在和上述标准溶液相同的气相色谱分析条件下,分别将经柱净化和浓硫酸净化处理后的样品溶液进行分析,两种净化方法所得分析结果及相对标准偏差见表 1。

比较表 1 中采用酸性硅胶柱、氟罗里土柱净化方法所得样品与浓硫酸净化方法所得样品的气相色谱分析结果,有机氯农药中滴滴涕各组分浓度的相对标准偏差小于 10%,低含量六六六各组分浓度的相对标准

偏差小于 20%。

表 1 两种净化方法的分析结果及相对标准偏差

样品编号	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	
	浓度	RSD	浓度	RSD	浓度	RSD	浓度	RSD	浓度	RSD	浓度	RSD	浓度	RSD	浓度	RSD
1#A	0.72	18	<0.01	/	<0.01	/	<0.01	/	18.4	7.0	18.4	±7.6	4.53	1.3	133	4.5
1#B	0.15		<0.01		<0.01		<0.01		16.0		21.9		1.65		146	
2#A	0.45	21	1.24	1.2	<0.01	/	<0.01	/	20.1	1.9	8.24	±6.2	<0.01	/	13.0	8.0
2#B	0.69		1.21		<0.01		<0.01		19.4		9.34		<0.01		15.3	
3#A	0.11	21	<0.01	/	<0.01	/	4.98	5.7	0.69	1.4	0.64	9.4	2.01	3.6		
3#B	0.17		<0.01		<0.01		4.44		0.71		0.53		1.87			

(表中浓度单位为 μg/kg, RSD 单位为 ± %)

利用酸性硅胶柱、氟罗里土柱净化方法与浓硫酸净化方法,加标回收率实验结果见表 2。由表中实验数据可知,两种净化方法的加标回收率在 78% ~ 121% 之间。

表 2 两种净化方法加标回收率实验结果

编 号	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
4#A	90.8%	118%	114%	86.2%	119%	86.0%	86.0%	99.4%
4#B	83.1%	110%	107%	78.4%	87.4%	82.2%	82.2%	87.3%
5#A	98.8%	113%	95.8%	80.9%	119%	102%	102%	99.0%
5#B	97.5%	121%	93.0%	78.6%	121%	101%	101%	94.7%

3 结 论

本文通过对柱层析方法净化土壤样品中六六六、滴滴涕有机氯农药分析方法的研究,并与 GB/T14550 - 1993 浓硫酸净化前处理方法进行了比较,两种方法所得有机氯农药中滴滴涕各组分分析结果的相对标准偏差小于 10%,低含量六六六各组分分析的相对标准偏差小于 20%,加标回收率在 78% ~ 121% 之间,能满足痕量有机物残留分析的要求。

参考文献:

[1] GB17378.5 - 1998 海洋监测规范《海洋监测规范》编辑委员会
[2] GB/T14550 - 93《土壤质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法》
[3] 王天一,气相色谱法测定黄河底泥中多氯联苯及有机氯农药 上海环境科学[J].2001,20(6):25.

The research of pre - treatment method for detection of pesticide residue in soil

XU Xing-yi, LIU Jin-song, PANG Xiao-lu

(The Environmental Monitoring Center of Zhejiang, Zhejiang Hangzhou 310012, China)

Abstract: A pretreatment method to HCH and DDT combining with silicagel column chromatograph and Foilosil column chromatograph to pretreat the soil samples evalvated in this paper. Compared to method GB/T 14550 - 1993 column chromatograph clean up pretreatment method was operated and the recovery ration was in the range of 77% ~ 123% . The standard deviation of this two method is the same soil sample was not more than 20% .

Key word: Capillary Gas Chromatography; Soil; Organochlorine Pesticides