DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2011.06.019

有机改进剂在水中有机氯分析前处理中的影响研究

吕保玉[1],全桂莲[2],欧小辉[1],白海强[1],许桂苹[1],廖平德[1]

(1.广西壮族自治区环境监测中心站,广西 南宁 530022;2.广西神州立方环保设施运营有限责任公司,广西 南宁 530028)

摘要:首次对有机改进剂在液-液萃取、固相萃取预处理中的影响进行了系统研究。对比有机改进剂在水中有机氯液液萃取及固相萃取的萃取效果,结果表明:固相萃取前处理水样中添加一定量有机改进剂,可提高水中有机氯的回收率;而液液萃取前处理水样中不加有机改进剂,回收率较高。对不同有机改进剂及其用量在水中有机氯固相萃取的影响进行了研究,结果表明,甲醇效果较好,当每 200 mL 水样添加 2.0 mL 甲醇时回收率最高。考察了优化条件下分析方法的精密度和重现性,结果表明该方法稳定、可靠、重现性好。

关键词:有机改进剂;液液萃取;固相萃取;有机氯;水

中图分类号:X830.2 **文献标识码**:B **文章编号**:1004-6933(2011)06-0079-04

Study of impact of organic modifiers on organic chlorine pre-processing in water

LÜ Bao-yu[1], QUAN Gui-lian[2], OU Xiao-hui[1], BAI Hai-qiang[1], XU Gui-ping[1], LIAO Ping-de[1]

(1. *Environment Monitoring Central Station of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning* 530022, *China*; 2. *Guangxi Shenzhou Cubic Environmental Protection Facilities Operating Limited Liability Company, Nanning* 530028, *China*)

Abstract: A systematic study was carried out for the first time on the impact of the organic modifier on the pre-processing of liquid-liquid extraction (LLE) and solid-phase extraction (SPE), and the extraction effects of LLE and SPE when using the organic modifier for the organic chlorine in water samples were compared. The results show that the rate of recovery of the organic chlorine by SPE in pre-processed water samples can be increased by adding a certain amount of organic modifier, and the rate of recovery of the organic chlorine by LLE in pre-processed water samples is higher when the organic modifier is not added. The impacts of various types of organic modifiers and their amount on SPE of the organic chlorine were studied, and the results show that methanol has a good extraction effect. The recovery rate was largest in every 200 mL of water with 2.0 mL of methanol added. The precision and reproducibility of the analysis method under the optimized conditions were investigated, and the results indicate that the method is stable, reliable, and reproducible.

Key words: organic modifier; liquid-liquid extraction; solid-phase extraction; organic chlorine; water

有机氯农药(organochlorine pesticides,OCPs)是环境中广泛存在的一类难降解有机污染物(POPs),具有毒性、亲脂性、半挥发性和生物富集性等特点,对人类健康危害极大,但由于其杀虫效果显著而曾被广泛应用[1]。

有机氯农药在水中的溶解度小、化学性质稳定、半衰期长,在环境中持久存在,并可通过生物链蓄积,而成为环境中不可忽视的重要污染物之一,在世界各国公布的优先控制污染物黑名单中都列有该类化合物[2]。

水是有机氯农药类残留的主要环境介质之一,我国在 GB 5479—2006《生活饮用水卫生标准》中规定了生活饮用水有机氯的最高限值,六六六(HCH)总量为 0.005 mg/L,DDT 为 0.001 mg/L。因此,有机

基金项目:广西科技基础条件平台建设项目(桂创建-080501D)

作者简介:吕保玉(1981—),女,河南南阳人,工程师,主要从事环境监测工作。E-mail:lvbaoyu1017@163.com

通讯作者:许桂苹,工程师。E-mail:529695191@qq.com

氯农药类在水中的残留性引起了人们的高度重视，已经成为许多国家尤其是发达国家环保监测的重点。我国在 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中规定集中式生活饮用水水源地地表水中的有机氯应作特定分析项目进行监测[3]。

分析水中的有机氯农药类残留时，样品的前处理非常重要。目前，水中有机氯农药类提取方法包括液液萃取(LLE)[4-6]、固相萃取(SPE)等[7-9]。液液萃取技术已被证明是一种经典适用的分析方法；固相萃取技术由于其高效、可靠及耗用溶剂量少等优点，广泛应用于空气、水样、蔬菜、及生物样品中痕量有机化合物的萃取富集，已逐渐取代传统的液液萃取而成为样品预处理的可靠而有效的方法[10]，美国国家环保局(EPA)将其作为水中农药含量的测定方法[11]。在液液萃取、固相萃取前处理过程中，笔者发现有机改进剂的添加与否对测定结果有较大的影响，但目前尚未发现针对有机改进剂在水中有机氯分析前处理影响系统研究的报导，在反复实验和大量研究的基础上，本文首次对有机改进剂在液液萃取、固相萃取预处理中的影响进行了研究总结。

1 实验部分

1.1 标样及试剂

8 种有机氯标准储备液，介质为正己烷，美国 Supelco 公司生产；在临用前用正己烷配制中间液，各化合物浓度见表 1；正己烷、甲醇、乙腈、丙酮均为农残级，美国 TM 公司生产；无水硫酸钠、氯化钠为分析纯，用前在 600℃下烘 4 h，冷却后装入密封的玻璃瓶中存放。盐酸和氢氧化钠为优级纯；纯净水，未检出目标物。

表 1 有机氯标液和中间液质量浓度 mg/L

化合物	储备液质量浓度	中间液质量浓度	化合物	储备液质量浓度	中间液质量浓度
α-HCH	40	1.6	4,4′-DDE	80	3.2
β-HCH	60	2.4	4,4′-DDD	100	4.0
γ-HCH	100	4.0	2,4′-DDT	100	4.0
δ-HCH	60	2.4	4,4′-DDT	150	6.0

1.2 主要仪器及分析测试条件

Agilent 6890 N 气相色谱仪，配微电子捕获检测器(美国安捷伦公司)；Turbo Vap II 型氮气浓缩装置(美国 Caliper 公司)；HP-5MS 石英毛细管柱(30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm)(美国安捷伦公司)；C_{18}固相萃取小柱(0.5 g/6 mL)(美国 Supelco 公司)；高纯氮气(99.999%)。

进样口温度：250℃；进样 1.0 μL，不分流进样；柱升温程序：80℃(1 min)，30℃/min 升温至 180℃(0 min)，5℃/min 升温至 220℃(4 min)，2℃/min 升温至 250℃(0 min)，最后 290℃(2 min)烘烤柱子；恒流 1.0 mL/min；μECD：300℃。

1.3 实验分析步骤

1.3.1 玻璃器皿的清洗

实验中所用玻璃器皿均先用洗涤剂清洗，自来水冲洗干净，再用铬酸洗液(重铬酸钾∶浓硫酸 = 1∶20)浸泡过夜，第 2 天取出后依次用自来水冲洗干净，纯净水润洗 3 遍，再用乙醇润洗 3 遍，最后用正己烷润洗，晾干待用。

1.3.2 样品的前处理

液液萃取(LLE)：取 200 mL 水样于 500 mL 的分液漏斗中，调 pH 值为 7，加入约 10 g 的 NaCl，溶解后向水样中加入 15 mL 的正己烷，剧烈震荡萃取 5 min，然后静止分层，分离水相，重复萃取 3 次，合并 3 次萃取液，过无水硫酸钠干燥，氮吹浓缩至 1 mL，待测。

固相萃取(SPE)：将 C_{18}固体萃取小柱活化后，以 5 mL/min 的速度抽滤 200 mL 水样，再用洗脱液以 2 mL/min的过柱速度淋洗小柱，洗脱液收集至 15 mL 比色管，过无水硫酸钠干燥，氮吹浓缩至 1 mL，待测。

2 结果和讨论

2.1 有机改进剂对水中有机氯前处理回收率的影响

2.1.1 有机改进剂对液液萃取回收率的影响

向 200 mL 加有 4 μg 有机氯标准物质的模拟水样中分别加入 0 mL、1.0 mL、2.0 mL 甲醇，以正己烷为萃取溶剂做液液萃取的回收率试验比对，结果见图 1。由图 1 可知，在液液萃取的前处理过程中，添加甲醇的模拟水样中有机氯各组分的回收率比未添加甲醇的水样各组分回收率显著降低；随着甲醇量的增加，水样中有机氯各组分的回收率呈下降趋势。

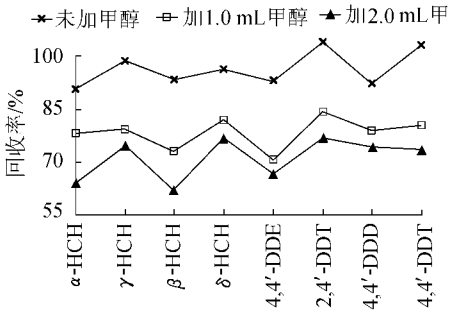

图 1 水样中甲醇的添加对液液萃取回收率的影响

2.1.2 有机改进剂对固相萃取回收率的影响

向 200 mL 加有 4 μg 有机氯标准物质的模拟水样中分别加入 0 mL、1.0 mL、2.0 mL 甲醇，以固相萃取为前处理方法，做回收率试验比对，结果见图 2。结果表明，在固相萃取的前处理过程中，未添加甲醇的水样中有机氯各组分的回收率最低；随着甲醇量的增加，水样中有机氯各组分的回收率回升。

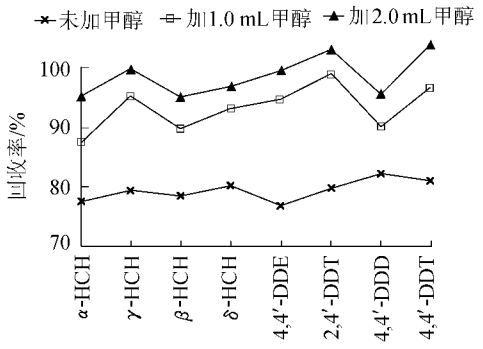

图 2　水样中甲醇的添加对固相萃取回收率的影响

以上实验结果表明,液液萃取前处理实验时,水样中未加入有机改进剂,有机氯的回收率较高;而在固相萃取前处理实验时,水样中加入一定量的有机改进剂会增加水中有机氯的回收率。这是由于在液液萃取过程中,添加甲醇的水样与萃取溶剂对目标物会形成相互竞争,甲醇溶解一定量目标物,随着甲醇量的增加,溶解在甲醇中的目标组分也相应增加,从而造成回收率降低。因此,液液萃取前处理实验时,水样中不能添加甲醇等有机改进剂;而在固相萃取实验中,有机改进剂的添加会使柱填料键合相表面含有一定浓度的有机溶剂薄层,从而改善强憎水组分在柱填料表面的吸附能力,同时,有机改进剂还可增加非极性有机物在水溶液中的溶解度,减少器壁吸附效应,从而提高回收率。因此,固相萃取前处理时,水样中应添加一定量甲醇等有机改进剂,提高水中有机氯的回收率。

2.2　有机改进剂的选择

选择有水溶性且能提高水中有机氯回收率测定的有机溶剂进行固相萃取前处理回收率比对试验。在 200 mL 超纯水中加有 4 μg 有机氯标准溶液的模拟水样中加入 1.0 mL、2.0 mL 不同种类的有机改进剂,进行固相萃取前处理实验,测定回收率,结果见表 2。

表 2　不同改进剂对回收率的影响　%

化合物	回收率					
	甲醇添加量/mL		乙腈添加量/mL		丙酮添加量/mL	
	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
α-HCH	87.4	95.2	83.5	88.3	85.1	90.2
γ-HCH	95.2	99.8	92.4	93.4	90.4	92.1
β-HCH	89.7	95.1	87.6	91.2	85.2	91.2
δ-HCH	93.1	96.8	87.4	90.5	90.7	92.6
4,4′-DDE	94.8	99.5	90.3	93.1	89.5	92.7
2,4′-DDT	98.9	103	89.3	92.4	91.5	94.2
4,4′-DDD	90.1	95.5	82.3	88.6	86.4	91.3
4,4′-DDT	96.6	104	81.0	92.6	87.3	93.8

由表 2 可以看出,3 种有机改进剂的添加使得水中有机氯回收率均能达到 80% 以上,且随着添加量的增加,回收率均有上升趋势;对比 3 种有机改进剂,添加甲醇时水中 8 种有机氯化合物的回收率最高,这可能是因为乙腈和丙酮的洗脱能力高于甲醇,在前处理过固相萃取小柱时带走微量目标物,造成添加有机改进剂乙腈和丙酮的水样有机氯的回收率略低于添加甲醇的水样,因此选用甲醇作为有机改进剂。

2.3　有机改进剂的用量

向 200 mL 加有 4 μg 有机氯标准物质的超纯水中分别加入 0,1.0,2.0,5.0,10.0 mL 的甲醇,作回收率实验,结果见图 3。结果表明,未添加甲醇的回收率略低;而添加体积分数 0.5 % ~ 1.0 % 甲醇后回收率有所增加;加大甲醇量,超过 2% 后回收率降低。这可能是因为添加少量甲醇增加了填料和有机氯化合物之间的吸附率以及减少容器壁的残留;而甲醇添加过多时甲醇又可能将吸附的有机氯解析下来,从而造成回收率降低。实验最佳甲醇添加量为每 200 mL 水样添加 2.0 mL。

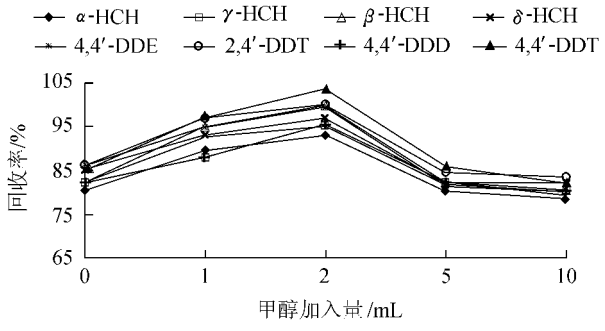

图 3　水样中甲醇添加量对回收率的影响

2.4　固相萃取方法的检出限和线性范围

在优化的固相萃取实验条件下,固相萃取方法的检出限和线性范围见表 3($S/N = 3$, S 为响应信号值, N 为检测器噪声)。

表 3　固相萃取方法的检出限和线性范围

化合物	线性范围/(μg·L^{-1})	回归方程	相关系数 r	检出限/(μg·L^{-1})
α-HCH	1.60 ~ 20	$y = 191.46x - 15.776$	0.9999	0.01
γ-HCH	4.00 ~ 50	$y = 104.81x - 6.0827$	0.9989	0.02
β-HCH	2.40 ~ 30	$y = 116.04x - 1.8493$	0.9993	0.02
δ-HCH	2.40 ~ 30	$y = 107.73x - 12.511$	0.9999	0.01
4,4′-DDE	3.20 ~ 40	$y = 111.52x - 15.798$	0.9999	0.02
2,4′-DDT	4.00 ~ 50	$y = 56.562x - 9.5399$	0.9992	0.03
4,4′-DDD	4.00 ~ 50	$y = 74.494x - 35.421$	0.9994	0.02
4,4′-DDT	6.00 ~ 75	$y = 26.697x - 25.830$	0.9988	0.04

2.5　固相萃取方法的加标回收率

取高、中、低 3 种浓度的加标水样各 200 mL,采用优化的固相萃取前处理实验操作,作回收率试验,结果见表 4。结果表明,该方法有较好的精密度和较高的回收率。

2.6　液液萃取与固相萃取的比较

采用上述实验条件做液液萃取前处理检出限和

加标回收试验,并与优化条件下固相萃取前处理结果比较,结果见表5。

表4 不同加标浓度经固相萃取后的精密度和回收率($n=5$)

化合物	低浓度加标水样			中浓度加标水样			高浓度加标水样		
	加标浓度/($\mu g \cdot L^{-1}$)	回收率/%	相对标准偏差/%	加标浓度/($\mu g \cdot L^{-1}$)	回收率/%	相对标准偏差/%	加标浓度/($\mu g \cdot L^{-1}$)	回收率/%	相对标准偏差/%
α-HCH	4	85.9	4.3	10	92.4	2.7	20	97.7	1.1
γ-HCH	10	89.6	5.3	25	91.2	3.4	50	102	1.8
β-HCH	6	83.5	5.8	15	93.8	4.6	30	98.9	3.0
δ-HCH	6	86.9	3.9	15	90.5	2.8	30	95.4	1.6
4,4′-DDE	8	88.8	3.4	20	92.2	3.0	40	98.1	1.7
2,4′-DDT	10	85.2	5.7	25	90.3	4.6	50	96.7	1.5
4,4′-DDD	10	90.4	6.1	25	93.6	1.9	50	97.5	0.9
4,4′-DDT	15	91.7	6.5	37.5	94.4	4.8	75	108	2.1

表5 液液萃取与固相萃取的检出限和回收率比较

化合物	检出限/($\mu g \cdot L^{-1}$)		回收率/%	
	LLE	SPE	LLE	SPE
α-HCH	0.02	0.01	93.8	95.3
γ-HCH	0.05	0.02	97.7	98.8
β-HCH	0.03	0.02	90.1	93.2
δ-HCH	0.03	0.01	91.5	96.5
4,4′-DDE	0.04	0.02	93.8	97.8
2,4′-DDT	0.05	0.03	92.4	102
4,4′-DDD	0.05	0.02	94.5	96.1
4,4′-DDT	0.05	0.04	101.2	108

本实验结果表明,LLE、SPE两种方法的检出限基本相当,均低于GB3838—2002中规定集中式地表水水源地标准限值,方法灵敏度和准确度均可满足环境水样的分析要求。

2.7 水样测定结果

在上述实验条件下,用液液萃取和固相萃取两种前处理方法测定某江水样中有机氯的含量。结果见表6。

表6 某江水样分析结果 μg/L

化合物	水样1		水样2		水样3		水样4	
	LLE	SPE	LLE	SPE	LLE	SPE	LLE	SPE
α-HCH	0.04	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd
γ-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
β-HCH	0.03	0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd
δ-HCH	0.05	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4′-DDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,4′-DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4′-DDD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4′-DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

注:"nd"为未检出。

3 结 论

a. 首次对有机改进剂在液液萃取、固相萃取的预处理影响进行了系统研究,结果表明,液液萃取前处理水样中不加有机改进剂,固相萃取前处理水样中添加一定量有机改进剂,均可提高水中有机氯的回收率。

b. 对不同有机改进剂及其用量在水中有机氯固相萃取的影响进行了研究,结果表明,甲醇效果较好,每200 mL水样中添加2.0 mL甲醇时回收率最高。

c. 通过对液液萃取与固相萃取的检出限和回收率做比对实验,结果发现,两者相当,具有较高的准确度和精密度,实际水样分析中,在优化的条件下,两种前处理方法结果都令人满意,检出限远低于文献[12]规定的检出限。

参考文献:

[1] LEED B, PREDENTE M S, TANABE S, et al. Methods for selective determination of persistent organoehlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection [J]. Toxicol Environ Chem, 1997,60:171-181.

[2] 孙可,刘希涛,高博,等.北京通州灌区土壤和河流底泥中有机氯农药残留的研究究[J].环境科学学报,2009,29(5):1086-1093.

[3] 郑明麒.气相色谱-质谱法测定城市自来水中有机氯农药的残留[J].化学工程与装备,2009(4):120-122.

[4] 王若苹.饮用水源地的有机氯农药测定[J].中国环境监测,2007,23(5):31-33.

[5] GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S].

[6] 《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.北京:中国环境科学出版社,2002:620-633.

[7] 杨丽莉,母应锋,胡恩宇,等.固相萃取-GC/MS法测定水中有机氯农药[J].环境监测管理与技术,2008,20(1):25-28.

[8] 赵立达,龚文杰,马建明.固相萃取源水中有机氯农药的测定方法探讨[J].中国卫生检验杂志,2005,15(10):1206-1207.

[9] 穆肃,刘雯.固相萃取气相色谱法测定水中痕量六六六和滴滴涕[J].环境监测管理与技术,2004,16(5):25-26.

[10] JUNK G A, RICHARD J J. Organics in water: solid phase extraction on a small scale[J]. Anal Chem, 1988,60:451.

[11] EPA. EPA Method 3535: SOLID-PHASE EXTRACTION (SPE) [R]. Washington: US EPA, 1996.