

快速溶剂萃取-双 ECD 气相色谱法测定土壤中的 23 种有机氯

魏小华, 石浚哲 (江苏省无锡环境监测中心, 江苏无锡 214000)

摘要 [目的]修正《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法》(HJ 921—2017)中关于测定 23 种有机氯的错误。[方法]采用 ASE 快速溶剂萃取对土壤样品进行前处理,通过双柱气相色谱(ECD)法对土壤中 23 种有机氯农药进行监测,并用外标法定量,建立土壤中 23 种有机氯农药的双柱气相色谱(ECD)分析方法。[结果]该方法土壤取样量为 5.0 g,23 种有机氯农药标准曲线有良好的线性,决定系数(R^2)在 0.998 以上,两柱检出限分别为 0.11~0.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (DB-5 柱)和 0.09~0.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (DB-1701 柱),相对标准偏差分别为 0.87%~4.92%(DB-5 柱)和 0.52%~4.94%(DB-1701 柱),实际样品加标回收率除狄氏剂和 *o,p'*-DDD 回收率偏低外,其他目标物为 70%~120%。[结论]该方法简单高效,适合土壤中 23 种有机氯农药的残留分析测定。

关键词 土壤;双柱双 ECD;有机氯农药

中图分类号 X 833

文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)12-0204-05

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.12.054



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

A Study of 23 OCPs in Soil by Accelerated Solvent Extraction with Dual Chromatographic Columns and Dual ECD

WEI Xiao-hua, SHI Jun-zhe (Wuxi Environmental Monitoring Central, Jiangsu Province, Wuxi, Jiangsu 214000)

Abstract [Objective] To correct the mistakes about determining 23 OCPs in Soil and Sediment—Determination of OCPs—Gas Chromatography (HJ 921—2017). [Method] A double column gas chromatography (ECD) method was established for the determination of 23 OCPs in soil by accelerated solvent extraction and external standard method [Result] The soil sample quantity is 5.0 g and there were good linear relationship of 23 OCPs, the coefficient of determination (R^2) was greater than 0.998. The experimental results showed that the detection limits were in the range of 0.11–0.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (DB-5 Columns) and 0.09–0.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (DB-1701 Columns), and the relative standard deviations were 0.87%–4.92% (DB-5 Columns) and 0.52%–4.94% (DB-1701 Columns). The recovery rate of the sample was 70%–120% except diel-drin and *o,p'*-DDD. [Conclusion] The method is simple, efficient and high sensitivity, and suitable for the determination and analysis of residues of 23 OCPs in soil.

Key words Soil; Dual chromatographic columns and dual ECD; OCPs

有机氯农药类化合物属于持久性污染物,性质稳定,不易分解,具有生物累积性,对生态环境和人体健康有潜在威胁^[1-2]。因此,加强对环境中有机氯农药类化合物的监测十分重要。

快速溶剂萃取通过高温、高压对目标化合物实现快速、高效的提取,可节省溶剂^[3-6]。ASE 操作简便,重现性好,双柱气相色谱(ECD)分析方法既能定性亦能通过前后柱的对比分析有效去除假阳性的干扰,分离效果好、准确度高^[7-8]。因此,笔者采用 ASE 快速溶剂萃取对土壤中 23 种有机氯农药类化合物进行处理。

1 材料与方

1.1 试验材料

1.1.1 仪器。Agilent 7890 A 双 ECD 气相色谱仪(Agilent 7693 Auto sampler 自动进样平台);DB-1701 毛细管色谱柱(30.0 m×0.53 mm×1.0 μm);DB-5 毛细管色谱柱(30.0 m×0.53 mm×0.88 μm);Dionex ASE350 快速溶剂萃取仪(Thermo Scientific),配 34 mL 萃取池;DC12H 型氮吹浓缩仪。

1.1.2 标准溶液。23 种有机氯农药混合标准溶液(TMstandard, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),8 种有机氯标准溶液(TMstandard, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),外环氧七氯标准溶液(TMstandard, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),环氧七氯标准溶液(TMstandard, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),异狄氏剂(O2si,

100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),异狄氏剂醛(O2si, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),异狄氏剂酮(O2si, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),灭蚊灵标准溶液(环保部标准品研究所, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$), α -氯丹标准溶液(Anpel, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$), γ -氯丹标准溶液(Dr. Ehrenstorfer, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),*o,p'*-DDE 标准溶液(Dr. Ehrenstorfer, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),*o,p'*-DDD 标准溶液(Dr. Ehrenstorfer, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),硫丹I和硫丹II标准溶液(北京坛墨质检科技有限公司, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),狄氏剂标准溶液(北京坛墨质检科技有限公司, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),艾氏剂标准溶液(北京坛墨质检科技有限公司, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),*p,p'*-DDD 标准溶液(北京坛墨质检科技有限公司, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),顺式九氯标准溶液(AccuStandard, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),反式九氯标准溶液(AccuStandard, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。

1.1.3 试剂及用品。正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇均为 CNW 色谱纯;无水硫酸钠、硅藻土均为分析纯(450 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中烘烤 4 h);实验室用水为超纯水。

1.2 色谱条件 进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样,进样体积 1.0 μL ;色谱柱①:DB-5 毛细管柱(30.0 m×0.53 mm×0.88 μm);色谱柱②:DB-1701 毛细管柱(30.0 m×0.53 mm×1.0 μm)。载气,高纯氮气;柱流量为 1.8 mL/min;隔垫吹扫,3.0 mL/min;尾吹,60.0 mL/min。柱箱初始温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 18 min,以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保持 52 min。检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 样品制备 土壤样品冷冻干燥后除去异物(石头、叶片等),取 5.00 g(精确到 0.01 g)土壤样品,土壤样品与适量硅藻土研磨均匀后装入底部事先放一片纤维滤膜的 34 mL 萃取池中。ASE 预热 5 min,静态萃取时间 5 min,冲洗体积

基金项目 国家科技重大专项子课题“太湖流域浮游生物快速鉴定技术验证及应用转化”(2018ZX07208002-02)。

作者简介 魏小华(1984—),男,湖北洪湖人,工程师,从事环境有机污染物分析。

收稿日期 2020-09-21;修回日期 2020-10-21

60%, 萃取温度 100 ℃, 压力 10.3 MPa, 氮气吹扫 120 s, 丙酮/正己烷 ($V/V=1:1$) 萃取, 循环 2 次。萃取液收集于小瓶中, 待浓缩净化。

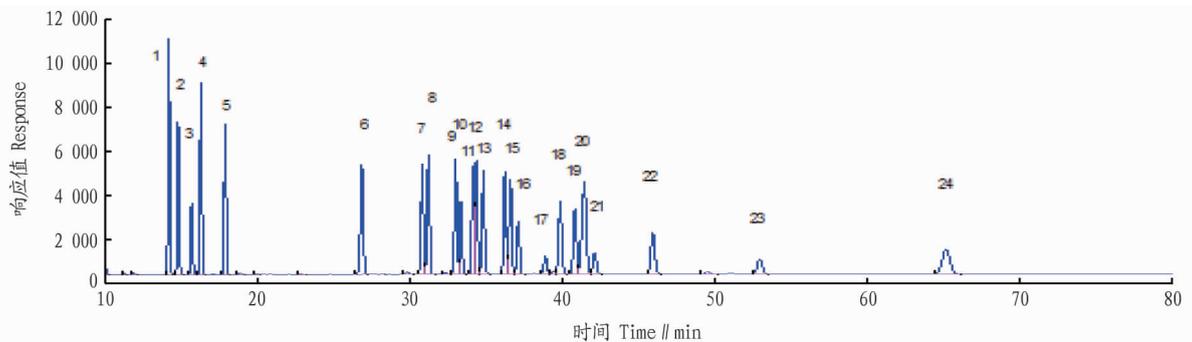
1.4 土壤样品浓缩净化 在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉, 加入约 5 g 无水硫酸钠, 将“1.2”中的土壤萃取液经无水硫酸钠脱水后收集到氮吹管中。为避免目标化合物的吸附, 用萃取溶剂充分洗涤萃取容器 3 次, 每次约 5 mL, 洗涤液也经过无水硫酸钠过滤, 最后用少许萃取溶剂冲洗过滤残留物。合并上述滤液, 氮吹浓缩至约 1.0 mL。

用 10 mL 正己烷洗涤 Florisil 硅藻土小柱, 保持柱内吸附剂表面浸润, 将“1.3”中浓缩后的萃取液转移到 Florisil 小柱上, 停留 1 min, 让溶液流出小柱, 加入约 2 mL 正己烷-丙酮 (9:1, V/V) 并停留 1 min, 用 10 mL 浓缩管接收洗脱液, 继续用正己烷-丙酮 (9:1, V/V) 洗涤小柱, 至接收到的洗脱液体积到 10 mL 为止, 洗脱液经氮吹仪氮吹浓缩并定容至 1.0 mL 后转移至样品瓶中待上机分析。

2 结果与分析

2.1 柱条件及定性 有文献报道, 异狄氏剂在高温下易分

解^[9], 因此进样口和柱温不宜过高。该试验比较了不同柱条件对 23 种有机氯农药的分离效果, 由于 2 根色谱柱的极性不同, 相同化合物在 2 柱上的保留时间和出峰顺序不一定相同, 通过标准物质单标的出峰保留时间确定该标准物质在 23 种有机氯农药中的出峰顺序。该试验发现, 23 种有机氯的出峰顺序与《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法》(HJ 921—2017)^[10] 中的出峰顺序不一致, 通过单标的保留时间定性, 重新确定了 23 种化合物在前后柱中的出峰顺序。23 种目标化合物中, 前柱 (DB-5) 中 *o,p'*-DDT 和顺式九氯出峰时间重叠无法分开; 后柱 (DB-1701) 中 α -氯丹和反式九氯出峰时间重叠, *p,p'*-DDD 和顺式九氯出峰时间重叠。另外试验还发现, 异狄氏剂的降解产物异狄氏剂醛和异狄氏剂酮亦有出峰, DB-1701 柱中化合物的保留时间较 DB-5 柱中化合物的保留时间延后明显。考虑到异狄氏剂的降解问题, 有研究者将检测器温度设定在 250 ℃, 该试验发现检测器温度在 250 ℃ 的响应值较 280 ℃ 明显偏低, 300 ℃ 与 280 ℃ 差异不大, 故该试验设定检测器温度为 280 ℃。各化合物的出峰顺序见图 1 和图 2。



注: 1. α -HCH; 2. 六氯苯; 3. γ -HCH; 4. β -HCH; 5. δ -HCH; 6. 艾氏剂; 7. 外环氧七氯; 8. 环氧七氯; 9. γ -氯丹; 10. *o,p'*-DDE; 11. 硫丹 I; 12. α -氯丹; 13. 反式九氯; 14. *p,p'*-DDE; 15. 狄氏剂; 16. *o,p'*-DDD; 17. 异狄氏剂; 18. 硫丹 II; 19. *p,p'*-DDD; 20. *o,p'*-DDT/顺式九氯; 21. 异狄氏剂醛; 22. *p,p'*-DDT; 23. 异狄氏剂酮; 24. 灭蚊灵

Note: 1. α -HCH; 2. Hexachlorobenzene; 3. γ -HCH; 4. β -HCH; 5. δ -HCH; 6. Aldrin; 7. Heptachlor-exo-epoxide; 8. Heptachlor epoxide; 9. γ -chlordane; 10. *o,p'*-DDE; 11. Endosulfan I; 12. α -chlordane; 13. Trans-nonachlor; 14. *p,p'*-DDE; 15. Dieldrin; 16. *o,p'*-DDD; 17. Endrin; 18. Endosulfan II; 19. *p,p'*-DDD; 20. *o,p'*-DDT/cis-nonachlor; 21. Endrin aldehyde; 22. *p,p'*-DDT; 23. Endrin-ketone; 24. Mirex

图 1 DB-5 柱 23 种有机氯农药标准物质的 GC 色谱图

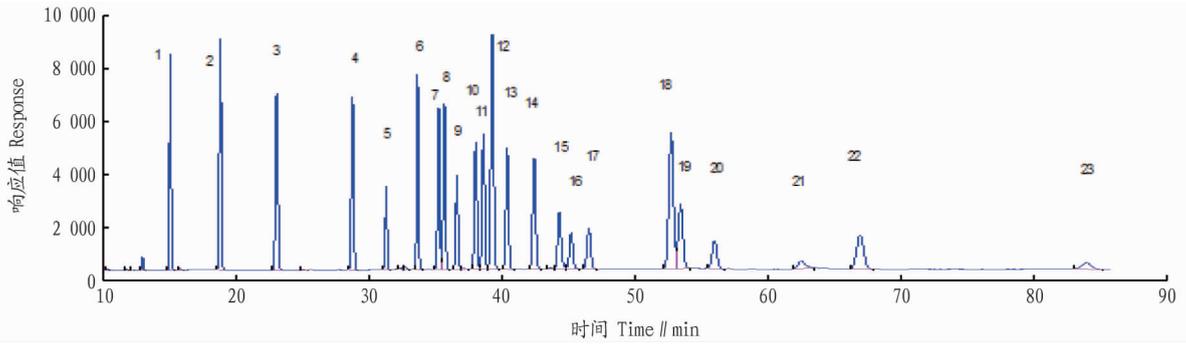
Fig.1 GC chromatograms of 23 kinds of OCPs

2.2 萃取溶剂的选择 传统的索氏提取法耗时过长, 且干扰物质多。该试验采用加速溶剂萃取法, 具有快速、简单、回收率高等优点。从土壤中提取有机氯农药残留可选用不同萃取溶剂, 其中包括正己烷、丙酮/石油醚和苯/丙酮等。有机氯农药低极性, 理论上在非极性溶剂中的溶解度更高, 但土壤是个复杂体系, 其表面带有电荷, 呈极性, 完全采用非极性的正己烷很难进入较小的土壤孔隙, 加入一定量的丙酮可以增加提取剂的极性, 可将土壤表面和孔隙中的农药提取出来, 综合效果较好。有研究试验了正己烷/丙酮 9:1、8:2、3:7 和 1:1 (V/V) 不同混合溶剂的提取效果, 结果表明, 正己烷/丙酮 1:1 提取效果最佳。另外, 不同体积比的正己烷/丙酮在 ASE 萃取过程中的萃取效果, 亦得出正己烷/丙酮 1:1 (V/V) 为最佳^[11-13]。因此, 该试验用正己烷/丙酮 1:1 (V/V) 进行萃取。

2.3 循环次数和萃取温度及压力的选择 循环次数与 ASE 的萃取效率直接相关, 该试验考察了 2 次循环和 3 次循环对萃取效率的影响, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 2 次循环的萃取效率比 3 次循环的高, 且目标化合物的总体回收率更好, 分析原因可能是由于 3 次循环萃取时间过长, 导致部分目标化合物降解, 从而使得回收率下降。综合来看, 选择 2 次循环较为合适。

ASE 是一种固-液萃取模式, 提高温度可以增加扩散力、提高溶解度、降低表面张力, 从而加快萃取进程、提高萃取效率。有研究表明, 随着温度升高, 有机氯的回收率也随之增大。通过试验 60、80、100、120 ℃ 不同温度下六六六、滴滴涕的萃取效果, 结果表明, 萃取温度为 100 ℃ 时, 萃取效果最好, 并趋于稳定^[14], 因此确定最佳萃取温度为 100 ℃。另外, 试验了 6.9、10.3、13.8 MPa 不同压力下的萃取效果, 结果表

明,萃取压力对萃取效率的影响不大,推荐使用 10.3 MPa。因此,该试验选择在 100 ℃、10.3 MPa 条件下进行萃取。



注:1.六氯苯;2.α-HCH;3.γ-HCH;4.艾氏剂;5.β-HCH;6.δ-HCH;7.外环氧七氯;8.环氧七氯;9.o,p'-DDE;10.硫丹I;11.γ-氯丹;12.α-氯丹/反式九氯;13.p,p'-DDE;14.狄氏剂;15.o,p'-DDD;16.异狄氏剂;17.o,p'-DDT;18.p,p'-DDD/顺式九氯;19.硫丹II;20.p,p'-DDT;21.异狄氏剂醛;22.灭蚁灵;23.异狄氏剂酮

Note: 1.Hexachlorobenzene; 2.α-HCH; 3.γ-HCH; 4.Aldrin; 5.β-HCH; 6.δ-HCH; 7.Heptachlor-exo-epoxide; 8.Heptachlor epoxide; 9.o,p'-DDE; 10.Endosulfan I; 11.γ-chlordane; 12.α-chlordane/trans-nonachlor; 13.p,p'-DDE; 14.Dieldrin; 15.o,p'-DDD; 16.Endrin; 17.o,p'-DDT; 18.p,p'-DDD/cis-nonachlor; 19.Endosulfan II; 20.p,p'-DDT; 21.Endrin aldehyde; 22.Mirex; 23.Endrin-ketone

图2 DB-1701柱23种有机氯农药标准物质的GC色谱图

Fig.2 GC chromatograms of 23 kinds of OCPs

表1 土壤校准曲线、精密性与检出限

Table 1 The parameters, precision and MDL of 23 OCPs

化合物 Compound	柱型号 Column type	回归方程 Regression equation	决定系数 Determination coefficient (R^2)	中间浓度点偏差 Deviation of intermediate concentration point//%	添加浓度I(Adding concentration I)(4.00 μg/kg)		
					测定结果平均值 Mean of determination results//μg/kg	回收率 Recovery rate//%	RSD %
α-HCH	DB-5 柱	$Y=782.39x-5\ 799.82$	0.999 9	6.48	4.22	105.50	0.87
	DB-1701 柱	$Y=1\ 062.60x-1\ 5507.90$	0.999 4	0.97	4.26	106.50	1.13
六氯苯 Hexachlorobenzene	DB-5 柱	$Y=493.56x+980.43$	0.999 9	7.40	3.30	82.50	2.99
γ-HCH	DB-1701 柱	$Y=719.83x-3\ 958.17$	0.999 8	0.99	4.19	104.75	1.16
	DB-5 柱	$Y=234.54x+705.37$	0.999 9	7.99	3.73	93.25	3.20
β-HCH	DB-1701 柱	$Y=1\ 009.30x-12\ 765.60$	0.999 4	0.76	4.17	104.25	0.55
	DB-5 柱	$Y=722.49x-4\ 282.79$	0.999 9	7.19	4.09	102.25	1.08
δ-HCH	DB-1701 柱	$Y=338.86x-1\ 397.18$	0.999 8	3.23	4.54	113.50	3.72
	DB-5 柱	$Y=639.05x-5\ 002.68$	0.999 9	9.17	4.48	112.00	1.73
艾氏剂 Aldrin	DB-1701 柱	$Y=844.90x-13\ 456.80$	0.998 9	0.05	4.34	108.50	0.52
	DB-5 柱	$Y=588.42x-241.24$	0.999 9	8.73	3.45	86.25	2.86
外环氧七氯 Heptachlor-exo-epoxide	DB-1701 柱	$Y=904.90x-7\ 492.32$	0.999 8	1.32	4.41	110.25	1.67
	DB-5 柱	$Y=486.56x+3\ 070.62$	0.999 7	8.61	3.75	93.75	2.77
环氧七氯 Heptachlor epoxide	DB-1701 柱	$Y=730.46x-2\ 209.99$	0.999 7	8.83	3.31	82.75	2.34
	DB-5 柱	$Y=514.98x+2\ 916.65$	0.999 7	8.41	3.55	88.75	2.94
γ-氯丹 γ-chlordane	DB-1701 柱	$Y=769.25x-2\ 960.16$	0.999 6	5.23	3.59	89.75	1.89
	DB-5 柱	$Y=537.24x-1\ 224.26$	0.999 9	7.04	4.15	103.75	1.06
o,p'-DDE	DB-1701 柱	$Y=797.37x-9\ 347.90$	0.999 2	0.19	4.73	118.25	2.56
	DB-5 柱	$Y=288.53x+1\ 942.02$	0.999 7	8.29	3.65	91.25	4.92
硫丹I[Endosulfan I]	DB-1701 柱	$Y=442.91x-1\ 712.45$	0.999 6	8.95	3.26	81.50	4.41
	DB-5 柱	$Y=427.45x+3\ 953.92$	0.999 4	9.48	3.29	82.25	3.29
α-氯丹 α-chlordane	DB-1701 柱	$Y=660.25x-1\ 910.08$	0.999 7	0.17	3.31	82.75	4.94
	DB-5 柱	$Y=522.38x-1\ 254.49$	0.999 9	6.55	3.78	94.50	2.53
反式九氯 Trans-nonachlor	DB-1701 柱	$Y=1\ 556.90x-16\ 910.50$	0.999 2	8.01	4.78	119.50	2.53
	DB-5 柱	$Y=487.29x+26.23$	0.999 9	7.68	4.54	113.50	3.81
p,p'-DDE	DB-1701 柱	$Y=1\ 556.90x-16\ 910.50$	0.999 2	8.01	4.78	119.50	2.53
	DB-5 柱	$Y=501.61x-1\ 334.84$	0.999 9	7.78	3.88	97.00	2.54
狄氏剂 Dieldrin	DB-1701 柱	$Y=766.91x-9\ 307.25$	0.999 2	8.65	4.75	118.75	2.17
	DB-5 柱	$Y=471.18x+1\ 039.83$	0.999 9	9.46	3.69	92.25	1.35
o,p'-DDD	DB-1701 柱	$Y=725.87x-5\ 327.49$	0.999 6	6.37	4.18	104.50	3.07
	DB-5 柱	$Y=242.78x+1\ 591.35$	0.999 8	8.41	3.75	93.75	1.55
异狄氏剂 Endrin	DB-1701 柱	$Y=382.97x-203.40$	0.999 7	5.48	3.66	91.50	3.99
	DB-5 柱	$Y=235.90x-3\ 558.07$	0.999 5	4.93	3.73	93.25	3.41
	DB-1701 柱	$Y=322.07x-1\ 426.57$	0.999 1	4.05	4.64	116.00	2.88

接下表

续表 1

化合物 Compound	柱型号 Column type	回归方程 Regression equation	决定系数 Determination coefficient (R^2)	中间浓度点偏差 Deviation of intermediate concentration point//%	添加浓度 I Adding concentration I (4.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		
					测定结果平均值 Mean of determination results// $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 Recovery rate//%	RSD %
硫丹 II Endosulfan	DB-5 柱	$Y=412.00x+2\ 041.76$	0.999 8	9.48	4.71	117.75	2.32
p,p' -DDD	DB-1701 柱	$Y=617.54x-3\ 110.03$	0.999 7	2.00	4.33	108.25	2.15
p,p' -DDD	DB-5 柱	$Y=381.50x-479.02$	0.999 9	8.28	4.41	110.25	1.78
o,p' -DDT	DB-1701 柱	$Y=1\ 426.10x-15\ 099.60$	0.999 5	3.33	4.74	118.50	0.96
o,p' -DDT	DB-5 柱	$Y=810.17x-2\ 145.87$	0.999 9	6.84	3.92	98.00	1.59
顺氏九氯 Cis-nonachlor	DB-1701 柱	$Y=383.56x-8\ 116.87$	0.998 5	8.31	4.23	105.75	1.27
顺氏九氯 Cis-nonachlor	DB-5 柱	$Y=810.17x-2\ 145.87$	0.999 9	6.84	3.92	98.00	1.59
p,p' -DDT	DB-1701 柱	$Y=1\ 426.10x-15\ 099.60$	0.999 5	3.33	4.74	118.50	0.96
p,p' -DDT	DB-5 柱	$Y=379.85x-3\ 724.22$	0.999 8	3.56	4.72	118.00	1.56
灭蚊灵 Mirex	DB-1701 柱	$Y=415.00x-11\ 530.50$	0.998 5	9.98	4.68	117.00	0.89
灭蚊灵 Mirex	DB-5 柱	$Y=312.59x+3\ 429.06$	0.999 7	6.20	3.30	82.50	2.04
灭蚊灵 Mirex	DB-1701 柱	$Y=449.12x-332.66$	0.999 7	5.45	3.22	80.50	3.10

化合物 Compound	柱型号 Column type	添加浓度 II (20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)				添加浓度 III (100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		方法检出限 Method detection limits// $\mu\text{g}/\text{kg}$
		2 次循环 Two times recycle		3 次循环 Three times recycle		测定结果 Determination results// $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 Recovery rate//%	
		测定结果 Determination results// $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 Recovery rate//%	测定结果 Determination results// $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 Recovery rate//%			
α -HCH	DB-5 柱	19.28	96.40	17.75	88.75	88.51	88.51	0.11
α -HCH	DB-1701 柱	18.18	90.90	17.98	89.90	98.80	98.80	0.19
六氯苯 Hexachlorobenzene	DB-5 柱	18.66	93.30	17.46	87.30	87.49	87.49	0.29
六氯苯 Hexachlorobenzene	DB-1701 柱	17.95	89.75	17.78	88.90	96.46	96.46	0.15
γ -HCH	DB-5 柱	20.80	104.00	19.23	96.15	91.48	91.48	0.37
γ -HCH	DB-1701 柱	16.27	81.35	17.91	89.55	81.19	81.19	0.09
β -HCH	DB-5 柱	19.10	95.50	17.62	88.10	85.42	85.42	0.14
β -HCH	DB-1701 柱	21.09	105.45	20.80	104.00	107.35	107.35	0.26
δ -HCH	DB-5 柱	20.39	101.95	18.54	92.70	90.48	90.48	0.24
δ -HCH	DB-1701 柱	21.37	106.85	21.05	105.25	109.46	109.46	0.10
艾氏剂 Aldrin	DB-5 柱	20.35	101.75	18.67	93.35	97.09	97.09	0.31
艾氏剂 Aldrin	DB-1701 柱	18.46	92.30	18.29	91.45	103.49	103.49	0.23
外环氧七氯 Heptachlor-exo-epoxide	DB-5 柱	21.92	109.60	19.73	98.65	102.89	102.89	0.22
外环氧七氯 Heptachlor-exo-epoxide	DB-1701 柱	16.44	80.20	16.20	81.00	96.92	96.92	0.24
环氧七氯 Heptachlor epoxide	DB-5 柱	22.31	111.55	20.88	104.40	104.68	104.68	0.24
环氧七氯 Heptachlor epoxide	DB-1701 柱	15.14	75.70	14.82	74.10	90.71	90.71	0.21
γ -氯丹 γ -chlordane	DB-5 柱	20.19	100.95	17.96	89.80	90.76	90.76	0.14
γ -氯丹 γ -chlordane	DB-1701 柱	18.76	93.80	18.45	92.25	101.79	101.79	0.40
o,p' -DDE	DB-5 柱	21.90	109.50	19.39	96.95	98.92	98.92	0.28
o,p' -DDE	DB-1701 柱	15.87	79.35	15.47	77.35	93.93	93.93	0.35
硫丹 I Endosulfan I	DB-5 柱	22.89	114.45	21.05	105.25	104.46	104.46	0.34
硫丹 I Endosulfan I	DB-1701 柱	18.39	91.75	18.03	91.75	103.32	103.32	0.25
α -氯丹 α -chlordane	DB-5 柱	19.95	99.75	18.87	94.35	94.45	94.45	0.30
α -氯丹 α -chlordane	DB-1701 柱	18.82	94.10	18.58	92.90	102.84	102.84	0.38
反式九氯 Trans-nonachlor	DB-5 柱	22.62	113.10	21.08	105.40	101.20	101.20	0.33
反式九氯 Trans-nonachlor	DB-1701 柱	18.82	94.10	18.58	92.90	102.84	102.84	0.38
p,p' -DDE	DB-5 柱	14.09	70.45	13.15	65.75	82.14	82.14	0.21
p,p' -DDE	DB-1701 柱	19.85	99.25	19.61	98.05	109.59	109.59	0.34
狄氏剂 Dieldrin	DB-5 柱	11.06	55.30	10.13	50.65	72.36	72.36	0.16
狄氏剂 Dieldrin	DB-1701 柱	11.88	59.40	11.61	58.02	69.18	69.18	0.40
o,p' -DDD	DB-5 柱	10.85	54.25	9.87	49.35	69.37	69.37	0.18
o,p' -DDD	DB-1701 柱	11.61	58.05	10.09	50.45	70.34	70.34	0.36
异狄氏剂 Endrin	DB-5 柱	23.87	119.35	22.06	110.30	113.96	113.96	0.30
异狄氏剂 Endrin	DB-1701 柱	21.42	107.10	21.24	106.20	114.40	114.40	0.21
硫丹 II Endosulfan	DB-5 柱	22.40	112.00	20.49	102.45	104.23	104.23	0.34
硫丹 II Endosulfan	DB-1701 柱	19.29	96.45	18.87	94.35	106.51	106.51	0.29
p,p' -DDD	DB-5 柱	22.93	114.65	21.15	105.75	108.88	108.88	0.25
p,p' -DDD	DB-1701 柱	16.37	81.85	15.95	79.75	86.80	86.80	0.14
o,p' -DDT	DB-5 柱	20.81	104.05	19.22	96.10	97.84	97.84	0.20
o,p' -DDT	DB-1701 柱	17.94	89.70	17.47	87.35	98.40	98.40	0.25
顺氏九氯 Cis-nonachlor	DB-5 柱	20.81	104.05	19.22	96.10	97.84	97.84	0.20
顺氏九氯 Cis-nonachlor	DB-1701 柱	16.37	81.85	15.95	79.75	86.80	86.80	0.14
p,p' -DDT	DB-5 柱	20.69	103.45	19.52	97.60	93.85	93.85	0.24
p,p' -DDT	DB-1701 柱	16.59	82.95	16.18	80.90	90.26	90.26	0.19
灭蚊灵 Mirex	DB-5 柱	15.96	79.80	16.59	82.95	74.91	74.91	0.21
灭蚊灵 Mirex	DB-1701 柱	16.14	80.70	16.05	80.25	82.32	82.32	0.32

2.4 土壤净化方式和洗脱体积 由于酸、碱会破坏一些有机氯农药,浓 H_2SO_4 净化适用于性质稳定的有机氯农药类化合物的净化,但该净化方法并不适合不稳定化合物^[15],该研究采用 Florisil 硅藻土商品小柱进行净化,利用正相柱极性填料吸附样品溶液中的极性杂质,用弱极性的淋洗液将目标化合物洗脱^[16]。理论上,在保证目标化合物回收率的前提下,采用极性小的淋洗液可达到最好的净化效果。

在 Florisil 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。刘文长等^[17]收集正己烷-丙酮(9:1, V/V)淋洗液上机检测,计算不同体积淋洗液回收率,淋洗液超过 8 mL,回收率基本不变。陈蓓蓓等^[18]也研究了正己烷-丙酮(9:1, V/V)的洗脱体积,结果表明,洗脱至 9 mL 时有机氯目标化合物已洗脱完全。为确保回收率,该试验选择洗脱体积为 10 mL,试验结果表明回收率在 70%~120%,符合预期结果。

2.5 实验室质量控制 用石英砂代替土壤样品来进行溶剂与样品空白试验。测定结果表明,试验空白未发现目标化合物。实测样品中随机抽取 1 个样品进行平行双样测定,平行双样测定结果的偏差应 $\leq \pm 20\%$,《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法》(HJ 921—2017)中由于 23 种有机氯目标化合物中并没有异狄氏剂降解产物异狄氏剂醛和异狄氏剂酮的浓度,故无法测定异狄氏剂降解率,这是该方法的一大缺陷。因此,该试验采用中间浓度点进行质控,即每隔 10 个样品注入 1.0 μL 标准曲线中间浓度点的有机氯标准溶液,通过目标化合物的测定值与中间浓度的偏差 ($\leq \pm 20\%$) 来评价样品稳定性和系统测定准确性。经测定,中间浓度点的偏差均在标准要求范围内。

2.6 假阳性的排除 根据有机氯农药标准品在双色谱柱上的保留时间定性,采用外标法以峰面积定量。由于双柱 ECD 同时有 2 套校准曲线参与计算,样品数据也相应生成 2 套,其中数据取舍遵循的原则如下:凡是目标化合物相应的定量值在 2 柱上的差异大于 5 倍的,则认为此化合物为假阳性;凡是小于 5 倍的,则认为所对应的化合物存在且以较小的数值作为最终定量值^[19]。采用双柱同时进样,由于 2 根色谱柱的极性不同,相同化合物在 2 柱上的保留时间亦不同,用双柱同时判断能提高准确度,避免假阳性现象。

2.7 校准曲线、精密度和检出限 分别取适量的 23 种有机氯农药标准溶液,用正己烷稀释,配制 23 种有机氯农药类化合物的标准系列,分别为 20.0、60.0、100.0、300.0、500.0、800.0、1 000.0 $\mu\text{g/L}$,在“1.2”条件下测定。以目标物浓度(X)为横坐标,目标物峰面积(Y)为纵坐标,绘制标准曲线,结果见表 1,由表 1 可见,各目标物质相关系数均在 0.998 0 以上。

取 5.0 g(精确到 0.01 g)石英砂,加入一定量的 23 种有机氯标准溶液,各目标物浓度见表 1 中“添加浓度 I”,同时每个浓度再做 6 个平行样,每个浓度 7 个样品,按照“1.3”“1.4”所述处理,在“1.2”条件下测定,结果显示:7 次测得的目标化合物的相对标准偏差(RSD)在 0.87%~4.92%(DB-5 柱)和 0.52%~4.94%(DB-1701 柱),按照公式 $\text{MDL} = 3.143 \times S$ 计

算检出限,结果得出目标化合物的检出限在 0.11~0.37 $\mu\text{g/kg}$ (DB-5 柱)和 0.09~0.40 $\mu\text{g/kg}$ (DB-1701 柱)。

用硅藻土制成另外 2 个浓度的样品,各目标物浓度见表 1 中“添加浓度 II、III”进行加标回收率和精密度试验,每个浓度测定 3 次,结果见表 1。由表 1 可见,添加浓度 II(2 次循环)中除 DB-5 柱狄氏剂和 o,p' -DDD 回收率偏低外,其他目标化合物的回收率为 70.45%~114.65%(DB-5 柱)和 75.70%~108.05%(DB-1701 柱);添加浓度 II(3 次循环)中 DB-5 柱狄氏剂和 p,p' -DDD 回收率也偏低,其他目标化合物的回收率为 65.75%~110.30%(DB-5 柱)和 74.10%~106.20%(DB-1701 柱);添加浓度 III 平均加标回收率为 69.37%~113.96%(DB-5 柱)和 81.19%~117.34%(DB-1701 柱)。结果表明,回收率在合理范围内,说明该方法准确可靠,能应用于实际土壤样品的分析。

2.8 实际样品分析 使用该方法对无锡地区采集的 5 个土壤样品分别进行测定。结果表明,土壤平行样品相对偏差 < 20%,中间浓度点的相对偏差 < 20%,满足质控要求;土壤加标样品中除 DB-5 柱狄氏剂和 o,p' -DDD 回收率偏低外,其他目标化合物的回收率为 70%~120%(DB-5 柱)。

3 结论

该研究通过优化柱条件和试验条件,采用双柱双 ECD 气相色谱法测定土壤中的 23 种有机氯农药,结果修正了《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法》(HJ 921—2017)中的错误。ASE 快捷高效、节省溶剂、自动化程度高,适合批量检测。双柱双 ECD 气相色谱仪测定土壤 23 种有机氯可同时收集 2 套数据供定性和定量分析,测定结果准确度高,可有效避免误判。该方法重现性好、灵敏度高,可应用于土壤样品的检测分析。

参考文献

- [1] 朱洁羽,王栋,王远坤,等.太湖流域持久性有机污染物特征分析和生态与健康风险评价[J].南京大学学报,2016,52(2):370-381.
- [2] 欧阳敏,喻庆国,赵晓慧,等.金湖沉积物中有机氯农药的分布特征与风险评估[J].环境科学学报,2019,39(12):4075-4087.
- [3] 王海荣,于佩.加速溶剂萃取-串联质谱法测定土壤中 8 种有机氯农药和 16 种多环芳烃[J].环境科技,2017,30(1):63-66,70.
- [4] 王甫洋,田璐,夏晶,等.南京某化工企业搬迁场地土壤有机污染调查及健康风险评估研究[J].四川环境,2020,39(1):105-111.
- [5] 吴海珍,冯春华,于旭彪,等.水中持久性有机氯化物的污染形成与控制策略[J].华南理工大学学报(自然科学版),2012,40(11):29-36.
- [6] 叶艳霞.固相萃取-GC-ECD 检测地表水中常见的 5 种有机氯农药[J].广州化工,2018,46(8):75-76,131.
- [7] 姜伟.食品中有机氯农药残留超标危害与检测技术[J].科技创新与应用,2019(19):147-148.
- [8] 杨明儒,穆云松,吴丰昌.四种典型有机氯农药的保护水生生物基准研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2019,44(6):111-118.
- [9] 魏峰,沈小明,陈海英,等.土壤和沉积物中 22 种有机氯农药和 8 种多氯联苯的气相色谱分析[J].岩矿测试,2013,32(6):952-958.
- [10] 环境保护部.土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法:HJ 921—2017[S].北京:中国环境出版集团,2018.
- [11] 高芸,朱晓兰,林辉,等.加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中有有机氯农药残留[J].安徽农业科学,2006,34(8):1625-1626.
- [12] 陶鑫,全洗强,杜文越,等.加速溶剂萃取-气相色谱法检测土壤中 14 种有机氯农药方法[J].广州化学,2018,43(5):56-59.
- [13] 宋晓娟,贺心然,尹明明,等.快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定土壤中有有机氯及有机磷农药[J].色谱,2018,36(10):1038-1044.

表 4 不同茶叶样品中元素含量

Table 4 Element content in different tea samples

mg/kg

样品 Sample	Zn	Cd	Pb	Ni	Fe	Co	Mn	Cr	Ga	Al	Cu	Ag
1	31.64	0.485 7	0.820 3	10.930	96.38	0.628 0	827.4	1.637	1.654	0.334 9	10.70	1.405
2	24.16	0.430 3	0.106 4	6.509	54.54	0.512 3	881.9	1.077	1.118	1.456 2	10.67	1.288
3	43.11	0.397 5	0.026 0	10.050	113.60	0.743 1	541.5	1.367	1.299	2.012 4	15.75	1.623
4	33.43	0.440 7	0.481 7	4.561	134.70	0.310 2	1 931.0	1.891	1.906	5.242 0	12.73	1.424
5	40.41	0.410 9	1.751 0	4.286	63.19	0.528 9	1 095.0	1.027	1.064	0.864 5	27.01	1.389
6	50.85	0.483 1	1.746 0	14.600	115.50	0.456 1	616.7	5.743	5.717	0.274 2	17.52	1.252
7	47.34	0.478 5	0.322 3	12.530	89.48	0.685 0	800.8	2.477	2.467	1.159 0	14.65	1.489
8	49.54	0.491 1	1.003 0	16.350	101.60	0.589 9	265.3	1.669	1.850	2.381 0	13.73	1.083

表 5 不同茶叶样品中元素的溶出含量

Table 5 The dissolved content of elements in different tea samples

μg/L

样品 Sample	Zn	Cd	Pb	Ni	Fe	Co	Mn	Cr	Ga	Al	Cu	Ag
1	43.09	27.40	0.176 8	84.98	0.547 5	57.50	29.480	15.670	0.205 0	—	17.260	0.444
2	19.05	2.10	—	44.79	0.415 6	37.24	3.417	10.010	0.078 6	—	8.796	6.311
3	13.54	—	—	29.13	0.007 5	14.58	8.146	0.545	0.011 8	—	6.894	8.087
4	19.93	4.93	0.016 1	57.16	0.806 2	20.65	6.212	9.033	0.228 4	—	16.560	0.272
5	17.57	16.21	—	41.01	0.622 5	32.09	20.160	17.120	0.148 1	—	8.066	4.607
6	14.79	—	—	39.98	0.164 9	21.51	12.910	2.531	0.183 4	—	19.200	14.330
7	11.88	0.52	0.562 5	34.22	0.021 8	42.10	7.115	5.518	0.098 2	—	9.608	7.074
8	21.81	60.49	0.048 2	61.05	0.065 6	32.52	14.400	10.190	0.006 7	—	22.110	14.160

3 结论

本研究为测定茶叶中有益及有害重金属提供了一种简便快速的方法,采用微波消解法对茶叶样品进行前处理,ICP-MS 进行元素测定,能更精确、更准确地测定茶叶中元素含量,经过方法验证,其试验结果符合要求。该研究对 8 种不同茶叶中的元素含量进行测定,结果显示,采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中有机硒灵敏度高、回收率高、重复性好,为茶叶中硒元素的分析提供了可靠的方法,能指导人们了解茶叶中的有益重金属和有害重金属含量^[9-15],从而为消费者选择优质茶叶提供可靠的科学依据。

参考文献

- [1] 励建荣,陆海霞.茶叶产品开发现状与进展[J].食品科学,2004,25(2):193-199.
- [2] 谢立群.火焰原子吸收法测定茶叶中的金属元素[J].北华大学学报(自然科学版),2000,1(6):470-471.
- [3] 郑书华,蔡萍.电感耦合等离子质谱法测定茶叶中的多种微量元素[J].分析仪器,2018(5):40-44.
- [4] 石元值,冯启华,马立峰,等.ICP-OES 法同时测定茶叶中 La、Ce、Pr、Sm、Nd 五种稀土元素[J].食品科学,2008,29(4):310-313.

- [5] 陈聪,黄龙,胡艳,等.ICP-OES 检测茶叶及其浸出物中微量元素的研究[J].安徽农学通报,2018,24(9):123-126.
- [6] 刘耀华.微波消解-原子荧光法测定茶叶中的微量汞和砷[J].环境科学与管理,2009,34(3):141-142.
- [7] 赵广英,吴艳燕.电化学方法检测茶叶中痕量铅的前处理方法比较[J].食品科技,2008,33(7):221-224.
- [8] 蔡健荣,吕强,张海东,等.利用近红外光谱技术识别不同类别的茶叶[J].安徽农业科学,2007,35(14):4083-4084.
- [9] 许秋梅,王林霞,李秀东,等.茶叶中微量元素的检测与分析[J].绍兴文理学院学报,2012,32(7):67-69.
- [10] 李非非,何文,高燕,等.茶叶中微量元素的检测与分析[J].山东化工,2019,48(22):74-76,80.
- [11] 王嫣红,彭光宇,郑国灿,等.贵州道真自治县茶叶主要矿质元素分析[J].食品工业科技,2013,34(10):124-128.
- [12] 孙杰,陈志海,汪伦,等.稀释放微波消解辅助分析红茶茶叶中微量元素[J].食品与生物技术学报,2018,37(11):1166-1172.
- [13] 赵意娜,孙飞燕.食品中重金属元素检测方法研究进展[J].现代农业科技,2018(1):239-240.
- [14] 彭传燧,朱晓慧,奚建军,等.安徽茶园茶叶中四种大量元素和七种微量元素的含量分析及生物富集研究[J].光谱学与光谱分析,2017,37(6):1980-1986.
- [15] 吴祖军.保健食品中重金属元素测定方法研究进展[J].应用预防医学,2018,24(2):160-163.

(上接第 208 页)

- [14] 秦明友.快速溶剂萃取-分子筛脱水净化-气质联用法测土壤有机氯农药[J].中国环境监测,2015,31(5):134-139.
- [15] 何小青,李攻科,熊国华,等.微波碱解法消除土壤样品多氯联苯测定中有机氯农药的干扰[J].分析化学,2000,28(1):26-30.
- [16] 张径,董亮,史双昕,等.土壤样品有机氯农药残留 GC/MS 测定方法的优化[J].环境科学研究,2010,23(8):1055-1061.

- [17] 刘文长,陶文靖,程丽娅,等.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[J].岩矿测试,2009,28(6):541-544.
- [18] 陈蓓蓓,李冰清,朱观良,等.超声波萃取-SPE 净化-双柱双检测器测定土壤和沉积物中的 20 种有机氯[J].分析试验室,2012,31(9):99-105.
- [19] 朱恒怡,柳文媛,丁曦宁,等.气相色谱-双柱双电子捕获检测器测定土壤及沉积物中 23 种有机氯农药[J].色谱,2011,29(8):773-780.