

· 监测技术 ·

# QuEChERS - GC/ECD 法分析土壤和沉积物中残留有机氯农药和多氯联苯

蔡小虎, 蔡述伟, 时磊, 沈小明

(南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016)

**摘要:**建立了用快速、简单、廉价、有效、可靠及安全 (QuEChERS) 的方法净化、GC/ECD 法测定沉积物中有机氯农药和多氯联苯的分析方法。目标化合物质量浓度在 1.0 ~ 100  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好, 相关系数均 > 0.999, 检出限为 0.08 ~ 0.17  $\mu\text{g/L}$ 。以沉积物标准样品 SRM1944 为研究对象, 用 QuEChERS 方法和传统方法进行提取比较, 并用沉积物样品进行验证, 回收率为 87.8% ~ 100.3%。方法快速、简单、可靠、安全。

**关键词:** QuEChERS; 土壤; 沉积物; 有机氯农药; 多氯联苯

中图分类号: O657.7

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732 (2016) 03 - 0014 - 04

## Analysis of Residual Organochlorine Pesticides and Polychlorobiphenyls in Soils and Sediments by QuEChERS Coupled with GC / ECD

CAI Xiao-hu, CAI Shu-wei, SHI Lei, SHEN Xiao-ming

(Nanjing Research Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing, Jiangsu 210016, China)

**Abstract:** A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) clean-up procedure was established to determine organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls in soils and sediments by GC/ECD. The results showed that the calibration curves were linear in the ranges of 1.0 ~ 100  $\mu\text{g/L}$  for target compounds, with correlation coefficients larger than 0.999. The limits of detection were 0.08 ~ 0.17  $\mu\text{g/L}$ . The certified reference material of sediment (SRM1944) was chosen as the subject investigated. QuEChERS method was compared with traditional methods, and verified with sediments samples. The recovery ranges were 87.8% ~ 100.3%. This method was demonstrated to be quick, easy, rugged and safe.

**Key words:** QuEChERS; Soil; Sediment; Organochlorine pesticides; Polychlorobiphenyls

有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 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, 虽已禁用多年, 但由于其化学性质稳定、难降解, 在沉积物中仍能检测到。它们通过生物富集和食物链对人体健康产生威胁, 已经成为许多国家尤其是发达国家环保监测的重点。因此, 环境样品中 OCPs 和 PCBs 的测定方法是环境监测研究的热点之一<sup>[1-4]</sup>。具有快速、简单、廉价、有效、可靠及安全 (英文即 Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe, 缩写 QuEChERS) 特点的 QuEChERS 方法及其改进方法净化广泛应用于蔬菜、谷物等基质中的多种农药残留的样品前处理。现以沉积物标准样品 SRM 1944 为研究对象, 采用 QuEChERS 法, 对沉积物中的 OCPs 和 PCBs 进行前处理, 结合气

相色谱法对其进行检测, 并与传统提取方法进行比较, 验证方法的可行性。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 戴安 ASE-300 快速溶剂萃取仪 (美国 Dionex 公司), KL512J 数控氮吹浓缩仪 (北京康林科技有限公司), KQ-500DE 超声波清洗器 (昆山舒美公司)。

收稿日期: 2016-01-04; 修订日期: 2016-01-30

基金项目: 国土资源地质大调查基金资助项目 (12120113014800)

作者简介: 蔡小虎 (1988—), 男, 工程师, 主要从事有机分析检测工作。

正己烷(农残级),丙酮(农残级),二氯甲烷(农残级),无水  $Mg_2SO_4$  (优级纯,500 °C灼烧),N-丙基乙二胺(PSA),活化铜片。OCPs 混合标准溶液(含有  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、 $p,p'$ -DDE、 $p,p'$ -DDD、 $p,p'$ -DDT 成分,均为 100 mg/L);PCB 混合标准溶液(含 PCB28、PCB52、PCB103、PCB101、PCB118、PCB153、PCB138、PCB180 成分,均为 10 mg/L);六氯苯(HCB)标准溶液(100 mg/L)。分取上述标准溶液配制成 12 种物质混合标准储备溶液(各成分的质量浓度均为 1.0 mg/L,溶剂为正己烷)。SRM1944(沉积物标准样品,美国国家标准技术研究院)。

## 1.2 样品前处理方法

### 1.2.1 QuEChERS 提取

称取沉积物样品 0.5 g 于 50 mL 圆柱玻璃试管中,加入 10 mL 提取溶剂、4g 硫酸镁、1g 氯化钠和活化铜片,充分振荡,涡旋混匀,浸泡过夜。超声 15 min,震荡 2 min,重复 2 次。转移上清液,至含有 150 mg 硫酸镁和 25 mg PSA 的离心管中,静置、震荡,进行分散固相萃取净化,转移上清液 5 mL 至离心管中,氮吹浓缩至 1 mL,过 0.22  $\mu m$  有机滤膜,转移至 GC 进样瓶待测,基质外标法定量<sup>[5-8]</sup>。

### 1.2.2 索氏提取

称取沉积物 1.0 g,加入 180 mL 提取剂和活化铜片,水浴加热,回流速度控制在 5~7 次/h,提取 24 h,氮吹浓缩至 1 mL,过 0.22  $\mu m$  有机滤膜,转移至 GC 进样瓶待测。

### 1.2.3 超声波辅助提取

称取沉积物样品 1.0 g,加入 40 mL 提取剂和活化铜片,浸泡 4 h 后,常温水浴下超声 25 min,无水硫酸钠过滤,重复 2 次,氮吹浓缩至 1 mL,过 0.22  $\mu m$  有机滤膜,转移至 GC 进样瓶待测。

## 1.3 仪器工作条件

TG-5MS 色谱柱(60 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu m$ ,美国 Thermo 公司),进样口温度 250 °C,检测器温度 305 °C,载气为氮气(纯度 99.999%),流量 1.0 mL/min,进样量 1.0  $\mu L$ ,不分流进样。程序升温:初始柱温 150 °C,以 4 °C/min 升温至 220 °C,再以 3 °C/min 升温至 300 °C,保持 4 min。以保留时间定性,峰面积外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱分离

将 HCB、PCBs 与 OCPs 的混合储备液用正己烷稀释至 2.0  $\mu g/L$ ,按照 1.3 的仪器工作条件进行分析,得到标准物质气相色谱图见图 1,12 种目标化合物峰型良好,能够达到基线分离。

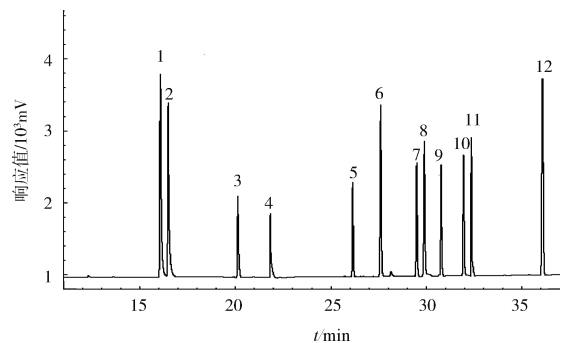


图 1 混合标准气相色谱图

### 2.2 标准曲线及检出限

将 HCB、PCBs 与 OCPs 的混合储备液用正己烷稀释成各目标化合物质量浓度为 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 和 100  $\mu g/L$  的混合标准溶液系列,每个浓度平行测定 3 次,以峰面积平均值为纵坐标,以质量浓度为横坐标,得出 HCB、PCBs 及 OCPs 的线性方程和相关系数,以 3 倍信噪比计算得出 HCB、PCBs 与 OCPs 的方法检出限,结果见表 1。12 种目标化合物相关系数为 0.999 1~0.999 8,满足外标法定量的分析要求。

表 1 12 种化合物的线性方程和检出限

峰号	化合物	线性方程	相关系数	方法检出限 / ( $\mu g \cdot kg^{-1}$ )
1	$\alpha$ -HCH	$y = 2\,974.86x - 448.61$	0.999 1	0.09
2	HCB	$y = 3\,068.64x - 699.98$	0.999 2	0.08
3	PCB28	$y = 1\,080.13x - 417.04$	0.999 6	0.14
4	PCB52	$y = 682.67x + 412.24$	0.999 3	0.11
5	PCB101	$y = 954.58x - 39.77$	0.999 1	0.10
6	$p,p'$ -DDE	$y = 1\,842.18x - 405.64$	0.999 7	0.15
7	PCB118	$y = 133\,8.19x - 268.82$	0.999 1	0.17
8	$p,p'$ -DDD	$y = 1\,538.62x - 815.41$	0.999 8	0.13
9	PCB138	$y = 1\,244.26x - 179.62$	0.999 1	0.11
10	$p,p'$ -DDT	$y = 684.68x - 315.37$	0.999 2	0.12
11	PCB153	$y = 1\,226.61x - 685.66$	0.999 1	0.15
12	PCB180	$y = 1\,534.81x - 613.90$	0.999 3	0.17

### 2.3 提取溶剂的确定

提取溶剂不同,可以提取的目标物质和提取效果会有一定的差异,现分别采用正己烷、二氯甲烷、正己烷-丙酮(1+1)作为提取溶剂,按照 1.2.1

QuEChERS 方法,对 SRM 1944 进行提取,所获提取液的测定结果见表 2 和图 2。

表 2 不同提取溶剂对 SRM 1944 提取结果  $\mu\text{g}/\text{kg}$

化合物	标准值	测定值		
		正己烷	二氯甲烷	正己烷-丙酮(1+1)
PCB28	80.8 ± 2.7	62.1	64.7	61.5
PCB52	79.4 ± 2.0	53.5	68.2	65.0
PCB101	73.4 ± 2.5	61.2	66.8	68.6
PCB118	58.0 ± 4.3	46.2	54.6	58.5
PCB138	62.1 ± 3.0	43.6	55.3	57.6
PCB153	74.0 ± 2.9	63.6	70.9	71.7
$\alpha$ -HCH	2.0 ± 0.3	1.7	2.0	2.0
$p,p'$ -DDE	86 ± 12	78.2	80.2	82.1
$p,p'$ -DDD	108 ± 16	98.5	103.6	101.6
$p,p'$ -DDT	119 ± 22	88.4	97.0	100.8
PCB180	44.3 ± 1.2	35.5	40.3	39.1
HCB	6.03 ± 0.35	4.87	5.40	5.43

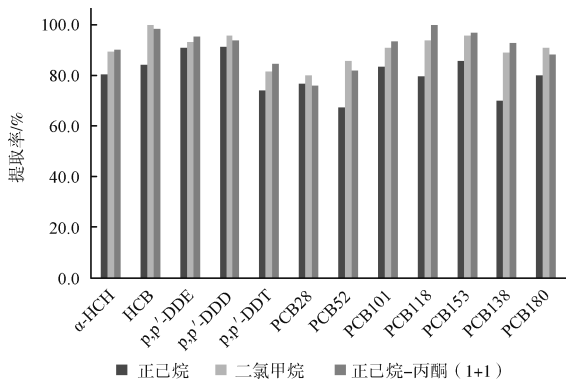


图 2 3 种提取溶剂提取率比较

由图 2 可见,正己烷提取样品中各化合物的提取率为 60% ~ 85%,而正己烷-丙酮(1+1)和二氯甲烷提取效果较好,各化合物的提取率为 80% ~ 101%,对于  $\alpha$ -HCH、 $p,p'$ -DDD、PCB28、PCB52 和 PCB180,二氯甲烷的萃取效果优于正己烷和丙酮混合溶液,而在分析有机氯农药时,应尽可能减少含 Cl 溶剂的引入量。因此,选择丙酮-正己烷(1+1)作为提取溶剂。

#### 2.4 加标回收率和精密度

准确称取空白沉积物样品 7 份,分别添加一定量的混合标准溶液(10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ),按照 QuEChERS 方法进行分析,计算回收率及相对标准偏差。结果表明:样品中各目标化合物回收率为 87.8% ~ 100.3%,相对标准偏差均 < 10%,精密度符合要求。

#### 2.5 与其他提取方法提取效率的比较

SRM1944 基质与普通沉积物样品比较接近,故以 SRM 1944 为样品,更能客观评价不同提取方法的提取效率。按照 1.2 中 3 种方法进行提取,均采用正己烷-丙酮(1+1)混合溶剂作为提取溶剂,提取结果见图 3。

由图 3 可见,3 种方法的提取率分别为:QuEChERS 提取 82.1% ~ 101.9%,索氏提取 87.9% ~ 103.7%,超声辅助提取 77.8% ~ 95%。索氏提取效率高于其余两种提取方式,但是耗时较长;超声波辅助提取对  $p,p'$ -DDD 和 PCB180 的提取效率相对较高,优于 QuEChERS 法,但低于索氏法,而对于其他物质,超声波辅助提取的效率普遍较低;QuEChERS 方法提取效率对不同物质普遍较高。通过 3 种方法提取效率的比较,QuEChERS 方法提取效果较好,能满足测试要求。

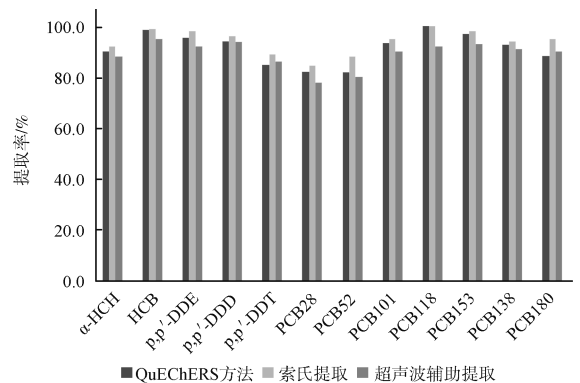


图 3 3 种方法提取率比较

#### 2.6 与其他提取方法对沉积物测定结果的比较

利用以上 3 种提取方法对沉积物样品进行比较测定分析,结果见表 3,色谱图见图 4(a)(b)(c)。QuEChERS 法样品的测定值接近于索氏提取所测得值,超声波辅助提取对于沉积物样品的测得值低于 QuEChERS 方法和索氏提取,但是对于 HCB 的提取,3 种方法提取效率相差不大。因此,QuEChERS 法适用于对沉积物样品的测定。

#### 2.7 硫对测定的影响及消除

许多沉积物样品中含有硫化物,可使 ECD 检测器瞬间饱和,目标化合物信号会被硫化物的强信号峰覆盖而影响检测。采用铜片净化除硫化物的方法,将经稀硝酸浸泡处理的铜片,用纯水、丙酮洗净,干燥后置于样品提取液中静置至铜片不再变黑即可。

表3 沉积物样品检测结果

μg/kg

检测物质	QuEChERS			索氏提取			超声波辅助提取		
	S01	S02	S03	S01	S02	S03	S01	S02	S03
α-HCH	0.39	0.82	0.88	0.29	0.85	0.97	0.20	0.69	0.82
HCB	2.61	0.79	2.73	2.71	0.72	2.79	2.52	0.64	2.73
p,p'-DDE	0.78	0.37	0.58	0.76	0.46	0.59	0.64	0.26	0.60
p,p'-DDD	0.99	—	1.13	1.07	—	1.22	0.90	—	1.21
p,p'-DDT	—	1.54	0.28	—	1.87	0.29	—	1.75	0.19
PCB28	0.75	1.53	0.74	0.78	1.65	0.89	0.65	1.50	0.62
PCB52	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PCB101	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PCB118	0.38	—	0.65	0.40	—	0.69	0.30	—	0.60
PCB153	0.36	—	—	0.37	—	—	0.31	—	—
PCB138	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PCB180	—	1.88	1.99	—	1.97	2.02	—	1.89	1.94

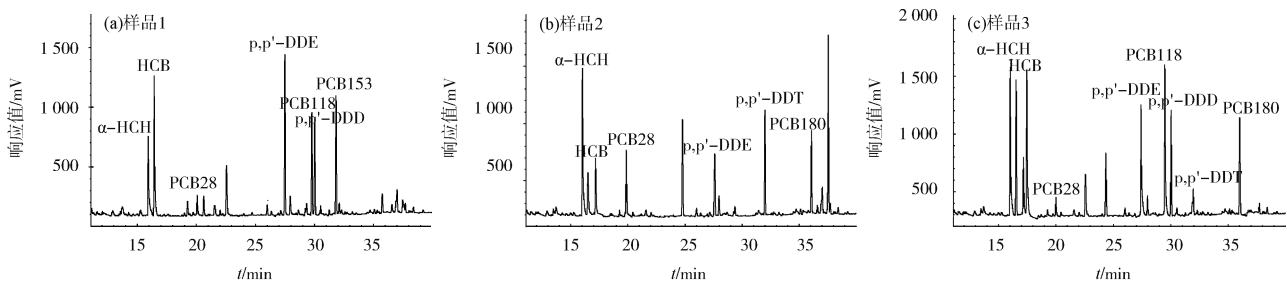


图4 样品气相色谱图

### 3 结论

建立了用 QuEChERS 法处理样品、GC/ECD 测定沉积物中有机氯和多氯联苯的方法,比较了不同提取溶剂的萃取效率,以正己烷-丙酮(1+1)提取效果最佳。用沉积物标准样品 SRM 1944 比较了 QuEChERS、索氏提取和超声波辅助方法 3 种前处理方法的提取效率,结果表明,QuEChERS 法处理过程快速、简便、溶剂使用量少,回收率高,适用于大批量样品分析。

#### [参考文献]

[1] 贺行良,张媛媛,夏宁,等.快速、同时测定海洋沉积物中 21 种有机氯农药和 7 种多氯联苯[J].海洋环境科学,2011,30(3):418-423.

[2] 许桂苹,欧小辉,梁柳玲,等.加速溶剂萃取-固相萃取及铜粉净化技术在土壤有机氯农药分析中的应用[J].环境科学学报,2010,30(11):2250-2255.

[3] 田芹,吴淑琪,佟玲,等.中国典型类型土壤中有有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质的研制[J].岩矿测试,2015,34(2):238-244.

[4] 胡西洲,程运斌,胡定金.农药多残留分析中 QuEChERS 方法介绍[J].现代农药,2006,5(4):24-29.

[5] 张芬,张新忠,罗逢健,等. QuEChERS 净化 GC/ECD 测定茶叶与土壤中噻虫嗪、虫螨腈及高效氯氟氰菊酯残留[J].分析测试学报,2013,32(4):393-400.

[6] 易长文. QuEChERS 和 SPE 固相萃取小柱联用检测农药残留前处理方法[J].中国热带医学,2012,12(12):1539-1540.

[7] 刘满满,康澍,姚成. QuEChERS 方法在农药多残留检测中的应用研究进展[J].农药学报,2013,15(1):8-22.

[8] 陈晓水,边照阳,杨飞,等.对比 3 种不同的 QuEChERS 前处理方式在气相色谱-串联质谱检测分析烟草中上百种农药残留中的应用[J].色谱,2013,31(11):1116-1128.

[9] 申秀丽,孙宝利,黄一威,等. QuEChERS - GC/ECD 法分析土壤中残留有机氯农药[J].现代科学仪器,2009,1:84-87.