

超声波-蒸汽蒸馏萃取技术富集沉积物样品中的氯代农药和多氯联苯*

邹世春 张展霞

盛国英 闵育顺 傅家谟

(中山大学化学系, 广州 510275) (广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640)

摘要 为方便快速分离沉积物中含氯农药和多氯联苯, 将超声波技术和蒸汽蒸馏萃取技术相结合, 萃取沉积物中的微量含氯农药和多氯联苯, 所得萃取物不需进一步的净化和浓缩, 可直接用于色谱分析。实验表明, 在进行蒸汽蒸馏萃取之前, 使用辅助的超声波技术可将大部分待测物的回收率提高 20%—30%, 较好地解决了由于沉积物的吸附作用而导致的蒸汽蒸馏萃取回收率偏低的缺陷。该法使沉积物样品中的氯代农药和多氯联苯的蒸汽蒸馏萃取富集成为可能。

关键词 超声波, 蒸汽蒸馏萃取, 氯代农药和多氯联苯, 富集。

许多有机污染物, 如氯代农药和多氯联苯, 在沉积物中的含量比其在水中的含量高出几百甚至上千倍, 因此对沉积物中这些化合物的分析和监测比对水的分析和监测更为重要。蒸汽蒸馏-液液萃取的特点是所得萃取物不需进一步净化, 可直接用于色谱分析。该法已成功地用于水中氯代农药和多氯联苯^[1-2]等的分析。然而, 蒸汽蒸馏萃取对沉积物中有机物的回收率较低。C. O'donnell^[3]曾比较了溶剂振荡法, 超声波萃取和蒸汽蒸馏萃取对沉积物中一些有机物的回收情况, 发现蒸汽蒸馏对它们的回收率普遍低于其它方法。为解决蒸汽蒸馏萃取沉积物中氯代农药和多氯联苯等回收率低的问题, 本文采用超声波技术与蒸汽蒸馏萃取相结合的方法, 萃取沉积物中氯代农药和多氯联苯, 取得了满意的效果。

1 实验部分

1.1 实验试剂

(1) 所用试剂均为分析纯, 正己烷和正戊烷经过重蒸。

(2) 纯水制备 将 1 L 蒸馏水经过二氯甲烷萃取 3 次(每次约 40 ml), 然后将水煮沸 10

min 以除去水中剩余二氯甲烷, 冷却备用。

(3) 标样 将 1 ml 各种氯代农药(100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 移入 100 ml 容量瓶中, 以正己烷稀释至刻度, 摇匀。此时各种农药的含量均为 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$; 多氯联苯(Aroclor 1248, 美国 Alltech 公司产品) 的浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 正己烷溶液。

(4) 加标沉积物样品制备 沉积物性质: 水分: 5.1% (105 $^{\circ}\text{C}$, 5 h), 烧失量: 4.1% (550 $^{\circ}\text{C}$, 24 h)

分别取 2 份 40.0 g 上述沉积物样品于 100 ml 梨形瓶中, 各加入 2 ml 氯代农药和 4 ml Aroclor 1248 多氯联苯标准溶液, 再各加入 50 ml 二氯甲烷, 振荡 10 min 后再加入 30 ml 正己烷, 用旋转蒸发器(水浴温度 40 $^{\circ}\text{C}$) 真空蒸发至干。此时每 g 沉积物中含各种氯代农药和 Aroclor 1248 多氯联苯分别为 0.05 和 0.1 μg 。

1.2 实验仪器及条件

(1) 蒸汽蒸馏萃取装置, 自制^[2], 见图 1。
(2) 旋转蒸发器(RE111 型, BUCHI, 瑞士)。

* 中科院有机地球化学国家重点实验室基金资助项目

收稿日期: 1995-12-11

(3) 超声波发生器(CSF-1A 型, 上海分析仪器厂)。

(4) HP5890 II 型气相色谱仪(带 ^{63}Ni 电子捕获检测器), 毛细管为 SE54(25 m $\times$ 0.32 mm i. d.), 气化温度: 270 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 氯代农药升温程序: 150 $^{\circ}\text{C}$ (保留 2min)升至 170 $^{\circ}\text{C}$ (2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 然后再升至 230 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 保留 5 min; 多氯联苯升温程序 90 $^{\circ}\text{C}$ (保留 2 min)升至 150 $^{\circ}\text{C}$ (15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 然后再升至 230 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 保留 5 min. 载气(N_2)流速: 1 ml/min; 尾吹气(N_2): 30 ml/min; 分流比为 1:30; 进样体积: 2 μl . 电子压力控制程序(EPC): 由 5.3 psi 至 27 psi(45 psi/min), 然后以同样速率降至 5.3 psi, 并保持. 其温度及压力控制程序如图 2 所示. 进样后, 30 s 内不分流, 30 s 之后仪器自动打开分流阀分流. 使用 EPC 和定时分流技术, 可极大地改善色谱流出曲线而不降低色谱

响应.

1.3 实验步骤

分别称取 10.0 g 沉积物样品于 3 个 250 ml 圆底烧瓶中, 加入少量沸石, 各自按以下方法分别进行处理后, 再分别进行蒸汽蒸馏萃取. (I) 加入 200 ml 水; (II) 加入 200 ml 水, 然后于超声波仪上振荡萃取 10 min; (III) 加入少量正己烷, 使其刚好浸没样品(一般约 10 ml), 于超声波仪上振荡萃取 10 min, 取出后, 加入 200 ml 水.

经方法 I 和 II 处理后的样品, 按图 1 所示, 用 1-2 ml 加有少量沸石的正己烷作萃取剂, 置于 75 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热, 样品则以电热套加热; 方法 III 样品中正己烷于沸腾之前大部分被排出, 剩余约 1-2 ml 进入萃取瓶 A 中作萃取剂.

当样品沸腾 1 h 后, 停止加热样品. 10 min 后, 取出正己烷萃取物, 以氮气吹扫使萃取物体积至 1 ml(若正己烷挥发使体积不足 1 ml 时, 则加入正己烷使其体积达到 1 ml), 抽取 2 μl 用于色谱分析. 回收率由样品中待测物峰高与相应标准物峰高之比求得.

2 结果与讨论

2.1 沉积物中氯代农药的回收率

按实验步骤所得氯代农药的色谱图如图 3.

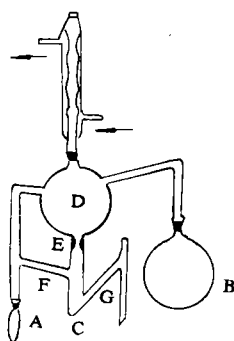


图 1 蒸汽蒸馏-液液萃取装置

A. 萃取液 B. 样品 C. 平衡分层 D. 混合室
E. 细颈 F. 回流臂 G. 水排出口

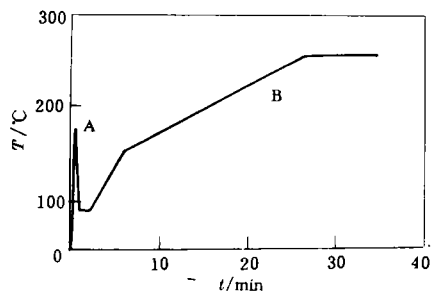


图 2 EPC 程序及升温程序示意图

A. EPC 程序 B. 升温程序

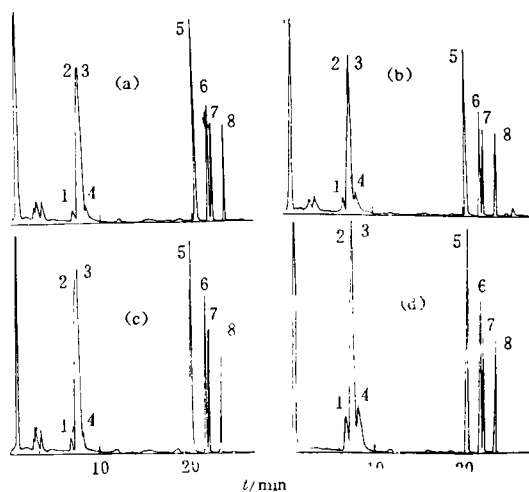


图 3 各种方法萃取沉积物中氯代农药的色谱图

a. 直接蒸汽蒸馏萃取 b. 水-超声波处理
c. 正己烷-超声波处理 d. 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 氯代农药标准

表 1 不同方法萃取沉积物中各种氯代农药的回收率/%

峰号 (待测物)	1 (α -BHC)	2 (β -BHC)	3 (γ -BHC)	4 (δ -BHC)	5 (p, p'-DDE)	6 (p, p'-DDD)	7 (o, p'-DDT)	8 (p, p'-DDT)
方法 I	26.7	65.3	63	40.0	95.0	72.0	67.6	69.2
方法 II	26.7	65.3	67.4	30.0	110	84.0	73.5	80.8
方法 III	46.7	77.6	80.4	40.0	115	120	97.0	99.3

从图 3 中可以看出,以水或正己烷为溶剂并经超声波振荡处理后,蒸汽蒸馏萃取所得的色谱图中六六六和 DDT 系列农药的响应值均高于直接蒸汽蒸馏萃取的色谱响应值.表 1 给出了各种方法的回收率结果.从中可以看出,以水为溶剂的超声波振荡-蒸汽蒸馏萃取法对 DDT 系列农药可获令人满意的回收率,但对六六六系列农药的回收效果不佳;以正己烷为溶剂的超声波振荡-蒸汽蒸馏萃取法对 β 、 γ -六六六和 DDT 系列农药在 73.5%—120% 之间,但对 α -及 δ -六六六的回收率仍不到 50%.这表明,沉积物对 α -及 δ -六六六具有很强的吸附能力,少量溶剂的单次超声波振荡-蒸汽蒸馏萃取并不能有效地将 α -和 δ -六六六从沉积物中提取出来.

2.2 沉积物中的多氯联苯的回收率

相对于氯代农药而言,多氯联苯的蒸汽压较高,极性更弱.因而,沉积物对多氯联苯的吸附能力相对较弱,较易进行蒸汽蒸馏萃取.本实验也证明了这一点.从图 4 中可以看出,以水或正己烷为溶剂经超声波振荡处理后的色谱响应均高于以水直接蒸汽蒸馏的色谱响应.表 2 中列出了部分氯代联苯的回收率,可以看出,将沉积物样品加水经超声波振荡处理后,再进行蒸汽蒸馏萃取所获得的平均回收率为 72.1%,

这仍不十分理想.而当以少量(10 ml)正己烷为萃取剂进行超声波振荡处理,再加约 200 ml 水

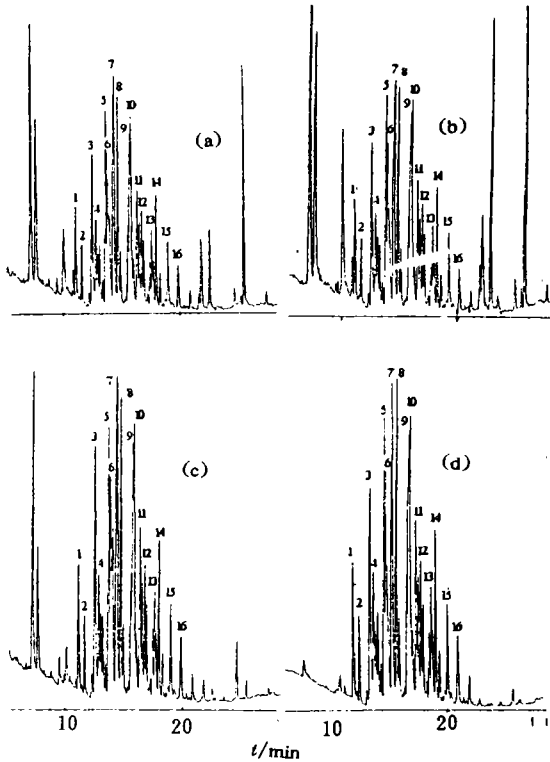


图 4 各种方法萃取沉积物中多氯联苯的色谱图

(a) 直接蒸汽蒸馏萃取 (b) 水-超声波振荡处理
(c) 正己烷-超声波振荡处理 (d) 1 μ g/ml Aroclor 1248 标准

表 2 不同方法对沉积物中多氯联苯(Aroclor 1248)中部分氯代联苯的回收率/%

峰 号	方法 I	方法 II	方法 III	峰 号	方法 I	方法 II	方法 III
1	66.7	73.0	94.0	9	62.3	72.1	93.4
2	87.5	72.5	90.0	10	66.2	72.3	95.4
3	70.0	74.0	116	11	62.5	82.5	95.0
4	65.4	73.1	96.0	12	65.6	71.4	94.6
5	67.7	64.6	93.8	13	66.7	70.8	95.8
6	67.7	68.6	94.1	14	61.5	69.2	87.2
7	72.2	71.5	118	15	72.2	94.4	111
8	64.4	67.1	91.1	16	56.3	56.3	87.5
平均					67.1	72.1	97.6

蒸汽回收率可达 97.6%，完全满足分析的要求。

3 小结

本文利用超声波振荡溶剂(水或正己烷)萃取的高效率和蒸汽蒸馏萃取技术快速、萃取物不须净化的特点,将超声波振荡与蒸气蒸馏萃取方法有机地结合起来,分离富集沉积物样品中的各种氯代农药和多氯联苯。结果表明,由于沉积物对待测物的吸附作用,单一的蒸汽蒸馏萃取并不能有效地回收沉积物样品中的大多数中等挥发性有机污染物。当以水为溶剂的超声波振荡-蒸汽蒸馏萃取时,DDT 系列农药的回收率在 73.5%—115%之间,多氯联苯为 72.1%;当使用以正己烷为溶剂的超声波振荡-蒸汽蒸馏萃取技术, β -, γ -六六六和 DDT 系列

农药的回收率在 77.6%—120%之间,多氯联苯可达 97.6%,基本满足了沉积物中部分氯代农药和多氯联苯分析的要求。该方法使其它固体样品,如土壤和生物组织中部分氯代农药和多氯联苯的蒸汽蒸馏萃取分离分析成为可能。

参 考 文 献

- 1 Veith G D and Kieus L M. Environ. Toxicol., 1977, 17: 631
- 2 Zou S C et al.. Determination of trace organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in water, Fifth Symposium on Our Environment, Singapore, June, 1995
- 3 O'donnell C. A new method for the quantitative analysis of organoicne pesticides and polychlorinated biphenyls, Proceedings of the Third European Symposium on Analysis of Organic Micropollutants, Denmark, November, 1983

欢迎购阅《中国小造纸、小印染和高浓度有机废水 治理技术交流会论文汇编》

《中国小造纸、小印染和高浓度有机废水治理技术交流会论文汇编》(《环境科学》增刊)精选了由国家环保局科技标准司科技处主持的“小造纸厂污染防治技术交流会”和“小印染、高浓度有机废水污染防治技术交流会”交流的优秀科技论文 39 篇,介绍了适用性强、投资少、成本低和能耗低的新型治理工艺、新设备、新药剂等,包括小造纸厂黑液碱回收,木素综合利用产品开发,石灰法草浆厌氧处理技术,处理高浓度有

机废水的厌氧生物技术和处理印染废水的兼氧-好氧-生物炭技术,高压脉冲电解法新设备等。

《汇编》约 20 万字,定价 8 元/册(含邮资)。编辑部还有刊,欲购者请书款汇到北京 2871 信箱(邮编 100085)《环境科学》编辑部,并请用正楷在汇款单上写清双方地址、邮政编码、姓名、款数、所购书名及数量,切勿多寄或少寄书款及在信中夹邮书款,也可携款到编辑部购买,联系电话:62545511—2138。

08%, 90% and 90% respectively.

Key words: gangue, polyaluminum ferric chloride, preparation, structure, wastewater treatment.

Spectrophotometric Determination of Trace Fluoride Based on the Inhibitory Effect on the Formation of Trinary Complex. He Ronghuan and Xiu Huanhong (Chemistry Department of Yantai Teachers College, Yantai 264025); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 64–66

A kinetic method for the determination of trace fluoride was established based on the inhibitory effect of fluoride on the formation of trinary complex among Zr (IV), salicyl fluoronol (SAF) and cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTMAB). The determination conditions were $[\text{SAF}] = 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CTMAB}] = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Zr (IV)}] = 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C . The calibration graph was linear for $0.08 - 0.48 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, and the detection limit was $2 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Key words: inhibitory on trinary complex formation, spectrophotometry, fluoride, determination.

Gas Chromatographic Determination of Chlorinated Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Sediment Using Ultrasonic Extraction and Steam Distillation Extraction (SDE). Zou Shichun and Zhang zhanxia et al. (Dept. of Chem, Zhongshan University, Guangzhou 510275); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 67–70

This paper described a new method for the extraction of trace organochlorinated pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments using a combined technique of ultrasonic extraction (UE) with steam distillation extraction (SDE). The sediment sample was blended with water or n-hexane prior to the SDE step and the high recoveries for DDTs and PCBs, especially for PCBs, could be obtained by an auxiliary UE method. However, the recoveries for BHCs in sediment are unsatisfactory. Further experiments showed that the recoveries for β -, γ -BHC could be enhanced when a small amount of n-hexane was mixed with the sediment sample and was treated with the UE prior to the SDE step. It is possible that this combined technique is used in the extraction for semi-volatile compounds in other solid samples.

Key words: steam distillation extraction, ultrasonic bath, organochlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls analysis.

A New PVC-Coated Carbon Rod Electrode for Anionic Surfactants and Its Application in Environmental Monitoring. Li Congrong (Chengdu Factory of Petroleum Chemistry, Chengdu 610083), Dan Dezhong et al. (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Sichuan Union University, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 71–72

A new anionic surfactant selective electrode prepared by coating a graphite rod with PVC compound containing triheptyl-dodecyl ammonium and dodecylbenzene sulfonate THDA-DBS is developed. The optimum coating membrane composition is THDA-DBS 5 mg, DBP 0.4 ml, NB0.3 ml and PVC 0.2 g. The electrode exhibits nernstain response to the surfactant anions over the concentration range 1×10^{-3} to $8.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ with a slope of 58 mV per decade. The detection limits are $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ for DBS and $7.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ for SDS. The electrode shows high stability and selectivity, and it is easy to make and store, and inexpensive. The electrode has been used successfully for the determination of anionic detergents in environmental water samples.

Key words: ion selective electrode, anionic surfactant, environmental monitoring, water sample.

Observation on Concentrations of Ammonia in Atmosphere by Diffusive Sampling. Chen Letian and Tong Yuqin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 73–74

Simple passive diffusion samplers were used for the determination of ammonia concentrations in atmosphere. The gas was collected by molecular diffusion on phosphoric-acid-impregnated paper and subsequently determined spectrophotometrically. In a survey of 3 apartments, concentrations of NH_3 indoors were higher than those outdoors. These preliminary data suggest that humans themselves may be a source of ammonia.

Key words: ammonia, diffusive sampling, environmental observation.

The Strategy, Countermeasures and Cost-Benefit Analysis of Industrial Wastewater Control in