

- Publications, No. 3, Lyon, 1973.
- [3] Fiddler, W., *Toxicology and Applied Pharmacology*, **31**, 325 (1975).
- [4] Castegnaro, M. et al., *Analyst*, **99**, 156 (1974).
- [5] Castegnaro, M. et al., *Analyst*, **100**, 817 (1975).
- [6] Telling, G. M., *J. of Chromatography*, **78**, 79 (1972).
- [7] International Symposium on Identification

- and Measurement of Environmental Pollutants, 1971, Ottawa, Ontario, Canada, p. 190.
- [8] Sen, N. P., *Analyst*, **97**, 216 (1972).
- [9] Dure, G. et al., *Wasser und Abwasserforschung*, **8**, 20 (1975).
- [10] 宇野豊三、山本正康, 分析化学(日), **15**, 956 (1966).
- [11] Middleton, J. *American Water Work Association*, **54**, 223 (1962).

水中 ppt 级有机氯农药 分析方法的初步研究*

竺安 常理文 吴新杰 杨金汔 贺玉珍

(中国科学院化学研究所)

在环境污染分析中,一般对污染物的检测灵敏度要求达到 ppm (10^{-6}) 至 ppb (10^{-9}) 级.但为要弄清污染程度,就要测定环境本底值.这些测定要求检测极限达到 ppt(10^{-12})^[注1]级或更低的数值^[1].这样,就要求分析方法比一般的污染分析法有一个质的飞跃.

进行这种 ppt 级的超痕量分析,困难很大.因为要测定的污染物在试剂中,在玻璃器皿壁上,在蒸馏水里,在大气中都存在着.我们曾测出市售蒸馏水中含有 α -666 9.5 ppt, γ -666 3.8 ppt.对实验室空气的粗略测定,发现有 α -666 11 ppt, γ -666 5 ppt,这类分析要求在超净实验室内进行.我们一时还没有这个条件,采取较简易的方法,初步建立了水中 ppt 级滴滴涕和六六六类农药的分析方法.

一、超痕量分析的几个关键问题

为了使分析方法总的空白值达到 ppt 级以下,必须反复纯化试剂,彻底清洗玻璃器皿,以消除环境污染带来的干扰.

1. 玻璃器皿的清洗

分析及纯化所用的一切玻璃器皿,都必须彻底清洗.我们经过多次试验,并参考了文献报导^[2],确定了如下的清洗步骤:①用洗衣粉溶液刷洗;②自来水冲净;③热的铬酸洗液洗;④自来水冲净;⑤蒸馏水洗四次;⑥在烘箱中加热至 300℃,维持 2 小时.对于已经洗净后又使用过的器皿,则在抽余油^[注2]中用超声波清洗 3 次,每次 2 分钟^[注3].在放置中要注意防尘,凡是放置时间过长的,都要在使用前用抽余油荡洗二至三次.

2. 蒸馏水的制备

一般的蒸馏水都含有几到几十 ppt 的 α -666 和 γ -666,所以必须进一步净化.取本所生产的二次蒸馏水 1.5 升,放在 2 升容量的磨口蒸馏器中,加入 0.15 克高锰酸钾,

* 新疆生物土壤研究所宋群、孟嘉琳和本所陈邦钦、王春兰、卞则梁同志参加了部分工作.

[注 1] 水中有机氯的含量以毫克/升为单位,空气中有机氯的含量以毫克/米³为单位,本文中统称为 ppt(10^{-12}).

[注 2] 抽余油是在炼油过程的铂重整以后将芳烃抽提掉之后余下的轻馏分油,沸程 60—75℃.

[注 3] 本文中所用的蒸馏水、抽余油等试剂都是经过本实验室纯化,其滴滴涕、六六六的残留值都在 ppt 级.

进行蒸馏。蒸馏速度控制在 1 毫升/分,弃去最初 200 毫升和末尾 100 毫升,收集中间馏分。这样制得的蒸馏水所含 α -666 在 1 ppt 以下, γ -666 及其他有机氯检不出。

3. 萃取剂的选择和纯化

对于有机氯农药的残留量分析,国内外通用的萃取剂是正己烷,但检验 E. Merck 正己烷(进口分装,未标明规格,每公斤人民币 27.8 元),其中却含有 α -666 165 ppt, γ -666 25 ppt, δ -666 575 ppt。将它用浓硫酸洗三次,用蒸馏水洗至中性,再经一次蒸馏和一次分馏,收集 68-69℃的馏分,仍含有 α -666 35ppt

(其余有机氯检不出)。我们转而选用国内产品。北京胜利化工厂的一种以己烷为主要成分的产品抽余油,其有机氯含量远低于 E. Merck 正己烷,经过一次蒸馏和二次分馏以后,只含 α -666 1 ppt 以下, γ -666 及其他有机氯检不出。它的价格是每公斤 0.5 元,能大量供应,是值得推广的萃取剂。对于通常的农药残留量分析,可以不经纯化而直接使用。

抽余油的纯化是在磨口器皿中蒸馏和分馏。这里必须严格注意玻璃器皿的彻底清洗,各器件之间磨口严密相接,环境的清洁,并在转移过程中尽量少暴露在空气中,各纯

表 1 抽余油的纯化方法和效果

步骤	纯化方法	原料	回流比	馏出速度 (毫升/分)	收集物沸程 (°C)	产率(%)	总收率(%)	农药残留量 (ppt)
1	蒸馏	原始抽余油	2	0.6	≤68	70	70	α -666 约 60 γ -666 约 10
2	分馏	第一步产品	15	0.5	≤68	70	50	α -666 约 10 γ -666 检不出
3	分馏	第二步产品	20	0.4	≤68	80	40	α -666 <1 γ -666 检不出

化步骤的条件和效果见表 1。

4. 无水硫酸钠等试剂的净化

硫酸钠虽然是无机试剂,但也含有相当数量的有机氯农药必须除去。将它置于抽余油中在超声波作用下清洗 5 次,然后在 300℃ 烘烤。纯化效果见图 1。

无水硫酸钠装在内径 10 毫米的玻璃管中,填充长度 25 毫米,并使之经常浸泡在抽余油中,以防吸收空气中的水汽。使用时令萃取液通过它,即可除去其中水分。

5. 样品浓缩

浓缩倍数越高,则分析方法总的灵敏度也就越高。但浓缩后的体积如果太小,则被测物丢失较多,回收率低且不稳定。我们把浓缩后的最小体积定为 0.2 毫升,当用水样 300 毫升时,浓缩倍数的理论值为 1500 倍,如按通常用样量 2 升计算,则可浓缩 1 万倍。为此,将 50 毫升 K-D^[注4] 浓缩瓶尾管内径

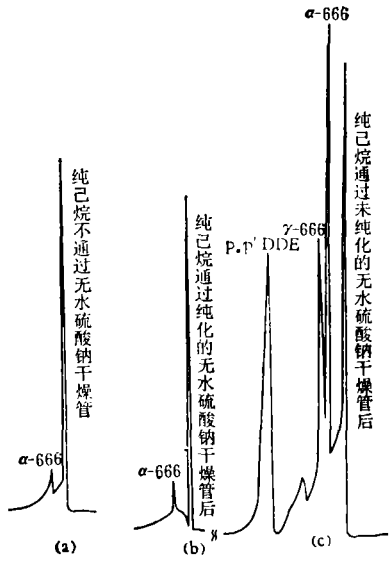


图 1 无水硫酸钠净化前后所含有有机氯农药的比较 (纯己烷 20 毫升浓缩至 0.1 毫升,进样 5.4 微升)

[注 4] K-D 瓶即农药残留量分析中常用的 Kuderna-Danish 蒸发浓缩器。

表2 不同浓缩操作的回收率比较

浓缩操作手续	样品	回收率(%)
1. 用高纯氮气以 400 毫升/分流速在离液面 10 毫米处吹气, 浓缩至 0.1 毫升.	20 毫升抽余油, 加入 1.8 毫微克 γ -666	80
		75
2. K-D 浓缩瓶接上小回流管, 在 80°C 水浴上蒸发浓缩到 0.1 毫升.	20 毫升抽余油, 加入 1.8 毫微克 γ -666	95
		85
3. K-D 浓缩瓶接到水泵上, 减压挥发至 0.1 毫升.	20 毫升抽余油, 加入 1.8 毫微克 γ -666	10
		5

从 8 毫米改为 6 毫米, 在 0.5 和 0.2 毫升处作了刻度。

根据经验, 在蒸发浓缩时, 六六六易于丢失而滴滴涕不易丢失。故以 γ -666 为代表, 进行不同浓缩技术的对比试验。取 20 毫升抽余油, 加入 1.8 毫微克 γ -666, 置于 K-D 瓶中, 经浓缩后测定回收率。表 2 为两次平行试验的结果。由表 2 可以看出, 采用减压挥发法浓缩, γ -666 的丢失严重, 不能采用。其他两种方法是可行的。为了提高速度, 可先用加热回流法浓缩至 5 毫升左右, 然后再用高纯氮吹气法浓缩至 0.5 或 0.2 毫升。水浴温度不可超过 85°C。

二、实验部分

1. 仪器装置

气相色谱仪 上海分析仪器厂 100 型, 配以自制的圆筒型非对称式电子捕获检测器^[3], 其所用放射源为氚-钨片, 强度约 500 毫居, 可在 270°C 使用。

超声波发生器 无锡无线电专用设备厂 CFS 250-3 型, 功率 250 瓦。

2. 试剂

丙酮、盐酸、高锰酸钾、无水硫酸钠均为北京化工厂二级, 丙酮经重蒸馏一次。

二甲基二氯硅烷 本所五室提供的重蒸馏品。

腈硅油(含腈乙基 28%)苯基硅橡胶(含苯基 50%) 均为本所五室合成。

釉化 6201 载体 大连红光化工厂, 60-80 目。经二甲基二氯硅烷处理。

α -666, β -666, γ -666, δ -666,

p,p'-DDE, p, p'-DDT

天津市商品检验局提供, 纯度在 99% 以上。

3. 色谱柱

柱管为内径 3 毫米长 2 米的不锈钢管, 用 10% 盐酸反复清洗, 用水冲净, 用氮吹干。

固定相 2% 腈硅油/釉化 6201 与 2.5% 苯基硅橡胶/釉化 6201 等体积混合后装填。

柱子两端用硅烷化玻璃棉塞紧, 在 220°C 老化 10 小时。对于有机氯的分离见图 2。

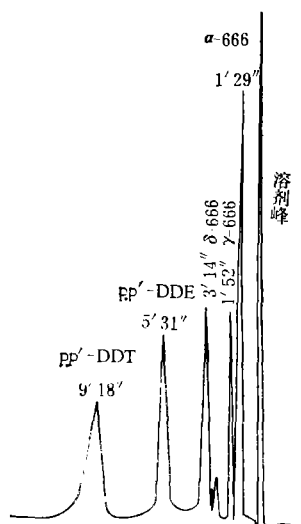


图2 有机氯在色谱柱 1 上的分离

载气为高纯氮, 流速 25 毫升/分, 柱前压 3.4 公斤/厘米², 柱温 205°C, 汽化温度 240°C, 检测器温度 260°C, 直流供电 6 V, 高阻 10¹⁰欧, 衰减 1/8, 纸速 5 毫米/分。

进样量 α -666 0.32 毫微克 p, p'-DDE 0.32 毫微克
 γ -666 0.23 毫微克 p, p'-DDE 3.6 毫微克
 β -666 0.4 毫微克
 δ -666 0.52 毫微克

满标电流 2×10^{-9} 安

自右数第 4 个峰为 β -666 2'46''

4. 操作手续

取 300 毫升水样置于 500 毫升磨口三角瓶中, 加入 30 毫升抽余油, 盖好瓶塞, 用超声

波均化 15 分钟, 电流表读数调节至 300 毫安。取出用手振摇 5 分钟。重复一次超声均化与手摇。将此液转入 500 毫升分液漏斗中, 静置 5 分钟, 分离出来的油相用三角瓶接收。水相中再加入 30 毫升抽余油, 进行与上述步骤相同的第二次萃取, 然后转入分液漏斗中静置 18 小时, 弃去水相, 将两次的油相合并。这里必须注意, 静置时间要足够长, 否则出现乳化现象, 油水未完全分离, 回收率将显著下降。

合并的萃取液(即油相)通过无水硫酸钠干燥管后, 用 K-D 瓶接收, 在 80-85℃ 的水浴上加热令抽余油蒸发, 至剩余约 5 毫升时, 即自水浴中取出, 用高纯氮气在离液面约 10 毫米处吹至萃取液为 0.5(或 0.2)毫升。

用 10 微升注射器取浓缩液进行色谱测定。

三 初步实验结果

1. 空白值与回收率

浓缩分析方法是否可用, 要看标准样的回收率高低和变动性如何, 而空白值的大小对二者影响很大, 必须尽量降低空白值。

标准样的配制方法: 用感量为 0.01 毫克的分析天平称取一定量的 γ -666, p,p' -DDE 和 p,p' -DDT, 用重蒸馏丙酮连续稀释几次, 配制成浓度为 γ -666 1.8 微克/毫升, p,p' -DDE 5 微克/毫升, p,p' -DDT 5.4 微克/毫升的贮存液。取 300 毫升蒸馏水于 500 毫升三角瓶内, 用 10 微升注射器取 1 微升或 5 微升贮存液加入其中, 猛烈振摇 1 分钟, 即得已知浓度的标准水样。

标准水样经过萃取——除水——浓缩的步骤即可用色谱分析测定回收率。与此同时

表 3 回收率测定结果

300 毫升标准样经萃取后浓缩至 0.5 毫升					
农药种类	在水中浓度(PPT)	实验次数	平均回收率(%)	标准偏差(%)	空白值(PPT) 三次测定结果
γ -666	30	10	100	19	0, 0, 3.5
p,p' -DDE	83	10	46	6.9	0, 0, 0
p,p' -DDT	90	8	97	8.7	0, 0, 0

表 4 回收率测定结果

300 毫升标准样经萃取后浓缩至 0.2 毫升					
农药种类	在水中浓度(PPT)	实验次数	平均回收率(%)	标准偏差(%)	空白值(PPT) 四次测定结果
γ -666	6	7	110	37.5	0.96, 0.98, 1.26, 4.85
p,p' -DDE	17	9	51	7.7	0, 0, 0, 0

也进行空白值测定, 即取 300 毫升蒸馏水, 不加入农药, 而用与上相同的步骤处理和测定。结果见表 3 和表 4。

从表 3、4 可以看出, 浓度低了, 则回收率的波动就大, 特别对 γ -666 来说是如此。这反映了在环境中 γ -666 的污染较重, 易于

造成正误差和回收率的波动。

2. 聚乙烯塑料瓶的污染

一般认为聚乙烯塑料瓶是盛蒸馏水的合宜容器。实际上, 它也含有一定量的有机氯农药, 从而污染了清洁的蒸馏水。测定放在不同聚乙烯瓶中水受污染的程度, 结果如表

5 所示。

表 5 蒸馏水受聚乙烯瓶污染的程度

瓶子种类	存放时间 (天)	对存放的水的测定结果	
		α -666(ppm)	γ -666(ppm)
500 毫升玻璃瓶	30	7.4	0
新的 500 毫升 聚乙烯瓶, 蒸馏水洗净	7	410	209
新的 500 毫升 聚乙烯瓶, 浓硝酸洗, 蒸馏水洗净	120	80—530*	20—350*
新的 100 毫升 聚乙烯瓶, 蒸馏水洗净	7	145	47

* 10 个瓶子测定值的范围。

测定的色谱图见图 3。各峰的保留时间见表 6。

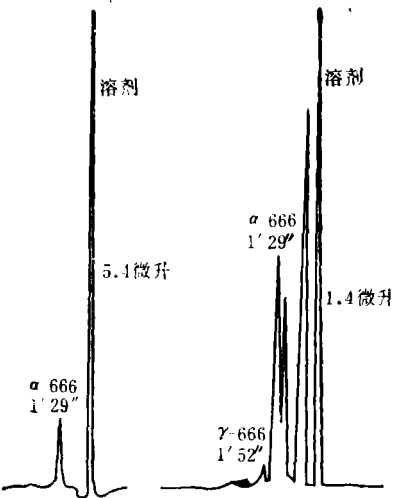


图 3 聚乙烯瓶对水的污染

左: 300 毫升玻璃瓶中的蒸馏水, 经萃取后浓缩至 0.5 毫升, 进样 5.4 微升
右: 300 毫升聚乙烯瓶中的蒸馏水, 经萃取后浓缩至 0.5 毫升, 进样 1.4 微升

用色谱-质谱法, 确证 1'29'' 峰为 α -666。至于 1'52'' 峰, 因其量太少, 虽用电子捕获检测器可以看到明显的峰形, 但在色谱-质谱仪上用总离子流检测, 由于其他物质的干扰, 得不到足够明显的质谱信号。可以认为, α -666 和 γ -666 是广泛存在的污染物, 而塑料瓶含

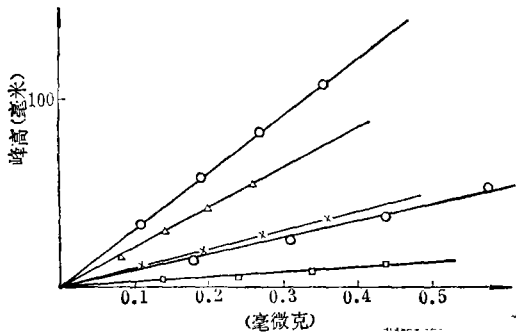
表 6 标准样及塑料瓶中相应峰的保留时间和相对保留值

有机氯 农药	100 型色谱仪, 空气峰时间为 16''			
	标准样		塑料瓶中水的相应峰	
	保留时间	相对保留值	保留时间	相对保留值
α -666	1'29''	0.41	1'29''	0.41
γ -666	1'52''	0.53	1'52''	0.53
β -666	2'46''	0.83	—	—
δ -666	3'14''	1.00	—	—
P, P'-DDE	5'31''	1.77	—	—
P, P'-DDT	9'18''	3.04	—	—

有相当数量的此类物质。因此在超痕量分析中绝对不允许使用聚乙烯或聚氯乙烯器皿。

3. 灵敏度与线性关系

在色谱分析中一般以基线噪声的二倍作为最小可测信号。如果取水样 300 毫升, 浓缩 1500 倍, 色谱分析进样量 5.4 微升, 并将



○ α -666 △ γ -666 × P, P'-DDE
⊙ δ -666 □ β -666

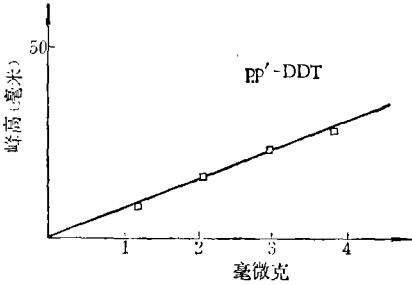


图 4 峰高与样品量的线性关系

回收率计算进去,则各种农药组分的最小检测浓度(换算为在水样中的浓度)为:

α -666 0.6 ppt	γ -666 0.8 ppt
β -666 7.2 ppt	δ -666 2.1 ppt
p,p' -DDE' 3.8 ppt	p,p' -DDT 24 ppt

但 α -666 的空白值较大,实际分析中应以空白值为最小检测浓度,约几个 ppt.

对毫微克级的样品测定,表明线性关系是好的,见图 4.

四、小 结

1. 采取简易的方法,初步建立了有机氯农药的 ppt 级分析方法.

2. 有机氯农药特别是 α -666 和 γ -666, 在环境中广泛散布,因此实验环境的清洁,器皿的彻底清洗,试剂的反复纯化,都是极为重要的. 在实验中绝不可使用一般的塑料器皿.

3. 国产抽余油含有机氯农药极少,价格

又低廉,是值得推广的萃取剂.

4. 本工作只是初步的结果,DDE 的回收率还有待提高和稳定. 此外,在建立超净实验室后,应能进一步降低空白值,提高灵敏度.

本工作承中国医学科学院肿瘤研究所帮助做了色谱-质谱鉴定,天津市商品检验局,北京市自来水公司,中国医学科学院卫生研究所及中国农林科学院提供了农药纯样品,特此致谢.

参 考 资 料

- [1] Bidleman, T. F., Olney, C. E., Science, **183**, 516 (1974).
- [2] Giam, C. S., Wong, M. K., J. Chromatog. **72**, 283 (1972).
- [3] 北京市环境保护科学研究所,中国医学科学院卫生研究所,中国科学院化学研究所编《环境污染分析技术资料汇编》第 266 页,中国建筑工业出版社,1977 年.

(上接第 13 页)

环境规划的任务首先是为具有一定污染物排放的企业和企业群选择合理的位置,这个位置不仅要求工程地质条件符合建筑要求,不与农业争好地,经济区位优势,而且必须使污染性企业既处于城市的下风,同时又处于城市的下水,这样才能达到保护城市环境的目的,即制定一个既符合土地利用原则又符合环境质量标准要求的合理功能分区的总体规划方案. 这应是环境规划研究的重点. 环境管理的研究必须以自然科学研究的规律为依据,落实于具体的行政管理措施上,应从环境质量要求出发,通过环境经济分析,制定立法管理方案,才能行之有效. 这方面的工作不仅要求自然科学工作者参加,也要求有经济学家和法学家参加,还要求地学中的经济地理学家参加.

(五) 污染的全球影响研究

由于环境污染可能通过环境要素间复杂的相互影响,使环境朝一些意想不到的恶化方向发展,从而产生一些难以预料的全球影响问题. 如通过生态系统的食物链可能使某个生物种濒于灭亡,或者使遥远的极地和大洋的生物受到损害. 现在已经初步感觉到的全球影响问题有二氧化碳的温室效应问题、飘尘的阳伞效应问题及两者之间的平衡问题,飘尘降落对冰川融化的影响问题,平流层臭氧层的破坏及其可能对生物和人体健康的影响问题等. 这些问题都要求人们认真对待和研究. 这些隐藏在局部环境污染后面的全球性污染问题很大一部分都与环境地学的研究内容有密切关系. 我国的环境地学也必须开展这方面的研究工作.

环境科学的综合性很强,环境科学各分支学科之间的联系很密切. 环境地学必须紧紧依靠与其它环境科学分支学科的合作,同时又把握住自己的特点和重点时才能迅速地发展.