

文章编号: 0254-5357(2008)02-0091-04

地下水有机污染物分析测试技术专栏

全国地下水调查中12种半挥发性必检组分的测定

李松, 饶竹, 宋淑玲

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 经过优化组合建立了适用于全国地下水调查中六六六、滴滴涕、苯并[a]芘等12种必检组分测定的分析流程。方法利用正己烷液-液萃取, 以气相色谱法(电子捕获检测器)检测11种有机氯组分, 高效液相色谱法(紫外、荧光检测器)检测苯并[a]芘。建立了分析过程的质量控制程序与质量管理指标范围, 确保检测数据达到允许的范围之内。所建分析方法检测限低、精密度好, 方法简便、准确, 适用于批量样品分析。方法报出限在1.00~1.50 ng/L, 8次测定相对标准偏差为2.52%~6.07%, 加标回收率为85.3%~106.0%, 满足了全国地下水调查评价规范的要求。

关键词: 半挥发性有机污染物; 液-液萃取; 气相色谱法; 高效液相色谱法; 地下水
中图分类号: O656; O657.71; O657.72; X832 **文献标识码:** A

Analysis of 12 Trace Semi-volatile Organic Compounds in Groundwater for China Groundwater Survey Project

LI Song, RAO Zhu, SONG Shu-ling

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for analysis of 12 trace semi-volatile organic compounds in groundwater has been established. The 11 organochlorine pesticides are determined by GC-ECD, and B(a)P is determined by HPLC-UV-FLD after sample pre-treatment by liquid-liquid extraction with *n*-hexane. The detection limits for 12 trace semi-volatile organic compounds are in the range of 1.00~1.50 ng/L and the recoveries are 85.3%~106.0% with the precision of 2.52%~6.07% RSD ($n=8$). The method has the advantages of low detection limits for organochlorine pesticides, high accuracy and precision, simple operation, low cost and was suitable for batch analysis. The method has been applied to the groundwater analysis in China Groundwater Survey Project.

Key words: semi-volatile organic compound; liquid-liquid extraction; gas chromatography; high performance liquid chromatography; groundwater

随着经济的发展, 我国地下水遭受污染的形势日趋严峻, 生态环境脆弱日益突出。为了查清全国地下水现状, 为地下水可持续利用提供准确可靠数据, 2005年我国启动了全国地下水调查评价项

目^[1], 该项目共筛选出88种有机污染物, 其中37项为必测组分。在37项必测组分中半挥发性组分占了12项: 总六六六、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、总滴滴涕、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、

收稿日期: 2007-08-10; 修订日期: 2007-10-30

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助(200120190107-05); 地质调查工作项目——地下水有机污染物分析方法研究项目资助(121201063460)

作者简介: 李松(1978-), 男, 北京市人, 工程师, 分析化学专业。E-mail: ccagvip@163.com。

o p' - DDT, p p' - DDT、六氯苯、苯并[a]芘。全国地下水污染调查评价规范对上述12种必检组分明确规定了检出限,按照《地下水污染调查评价规范》^[1]要求,有机氯农药与苯并[a]芘的检出限应在0.002~0.02 μg/L以下。因此,如何建立一个灵敏、快速、经济、适合批量样品分析的操作流程,对保证全国地下水调查评价工作的正常实施和获取可靠数据具有十分重要的意义。本流程参考多篇文献,优化组合建立了气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC)测定地下水中必检组分的方法,并通过添加替代物标准物质作为分析过程的质量监控^[2-3],采用模拟实验验证了方法的可行性。经地质系统多家实验室使用后,收到了良好的效果,现已用于部分实验室进行地下水中12种半挥发性有机污染物的检测。方法操作简便易行,适用于地下水批量样品的分析。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

GC-2010气相色谱仪(日本岛津公司);LC-Vpseries高效液相色谱仪(日本岛津公司);LABOROTA-4003型旋转蒸发器(德国海道尔夫公司);KL512/509J型12位恒温水浴氮吹仪(北京康林科技有限责任公司);1 L棕色样品瓶(内衬有聚四氟乙烯膜的螺旋盖,美国SPELCO公司)。

滴滴涕(DDT)和六六六(HCH)有机氯农药混合标准溶液(编号GBW(E)06133,甲醇介质);六氯苯(HCB,编号GSB07-1034-1999,异辛烷介质);苯并[a]芘(B[a]P,编号GBW(E)080476,甲醇介质)均来自国家标准物质研究中心;2,4,5,6-四氯-间二甲苯和二丁基氯菌酸酯混合替代物标准溶液(编号47903,甲醇介质);三联苯(编号442830(1),固体)美国SPELCO公司提供;正己烷、丙酮、甲醇均为农残级;NaCl、无水Na₂SO₄均为优级纯,北京化工厂提供,在600℃马弗炉中灼烧4 h后备用。

1.2 色谱条件

1.2.1 气相色谱分析条件

Rtx[®]-CL II毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm,膜厚0.25 μm)。进样口温度250℃,不分流进样,进样量1 μL。柱箱温度:初始温度90℃保持1 min,以10℃/min升温至200℃保持2 min,以5℃/min升温至250℃,再以10℃/min升温至300℃保持5 min。电子捕获检测器(ECD)温度

320℃,尾吹流量30 mL/min。

1.2.2 液相色谱分析条件

C₁₈液相色谱柱(250 mm×4.6 mm,膜厚5 μm)。流动相为甲醇溶液,流速1.2 mL/min(恒流方式),柱温40℃。紫外检测器(UV):波长254 nm。荧光检测器(FLD)0~6 min时,激发波长(*E_x*)250 nm,发射波长(*E_m*)370 nm;6~15 min时,激发波长294 nm,发射波长430 nm^[4-5]。

1.3 分析流程

将1 L水样转入预先加入30 g NaCl的1 L分液漏斗中,用10 mL丙酮分三次润洗样品瓶的内壁,并将丙酮润洗液倒入分液漏斗中,再加入60 μL 1.0 μg/mL三联苯替代物标准溶液、40 μL 1.0 μg/mL 2,4,5,6-四氯-间二甲苯与二丁基氯菌酸酯混合替代物标准溶液,最后加入50 mL正己烷,手持分液漏斗振摇排气后放于振荡器上萃取5 min。静止10~30 min(静止时间视两相分层情况而定),将正己烷层转入250 mL三角瓶中,再向水相中分别加入25 mL正己烷进行第2次、第3次萃取,步骤同上,合并三次有机相。向有机相中加入少量无水Na₂SO₄,稍稍振摇放置20~30 min后过滤,以除去有机相中的水分。35℃下旋转蒸发浓缩至5~10 mL时转移至25 mL K·D浓缩瓶中,氮气浓缩并用正己烷定容至1.00 mL。从定容的样品溶液中取出0.5 mL并转移至带衬管的自动进样瓶中,进行GC-ECD测定,同时使余下的样品溶液准确至0.50 mL,加入5滴乙腈用氮气换相,重复两次并用乙腈定容至0.50 mL,进行HPLC-UV-FLD测定。

2 结果与讨论

2.1 分析流程的确认

液-液萃取是提取液体样品中有机污染物的经典前处理方法之一^[6-10]。虽然液-液萃取具有溶剂用量较大的缺点,但方法稳定、简便成熟、回收率高、易于操作且成本低,有利于推广使用。其次,考虑到地下水大批量检测的需要和基层实验室技术及经济承受能力等因素限制,本实验推荐使用液-液萃取作为该流程的样品前处理方式。

2.1.1 萃取溶剂的选择

正己烷、二氯甲烷等是液-液萃取的常用溶剂。二氯甲烷沸点低、毒性大、价格高,易对环境和人体造成二次污染,特别是夏季操作困难,直接影

响分析结果,正己烷具有较高的沸点,毒性相对较小,成本也相对较低。为了方便快捷、减少毒性、降低分析成本,本实验选用正己烷作为液-液萃取的萃取溶剂。

2.1.2 分析流程的优化

使用正己烷同时萃取有机氯与苯并[a]芘,缩短了样品的萃取时间,减少了样品的使用量。按照《地下水污染调查评价规范》^[1]的要求,12种半挥发性必测组分中最低检出限为0.002 μg/L,分析实验室须使用高灵敏度的检测手段才能满足分析要求。GC-ECD对有机氯农药有非常高的灵敏度,HPLC-FLD对苯并[a]芘有超高灵敏度;因此,以上两种分析仪器配置的组合是实现高灵敏度分析的最佳方式。但GC、HPLC技术对待测组分的溶剂介质要求是不同的,在进行HPLC分析前必须将样品溶液更换成乙腈或甲醇等极性介质。

2.1.3 定性定量方式

采用与标准组分保留时间相比较的方式对待测组分进行定性分析,采用外标法对待测组分进行定量分析。仪器分析过程中,对被测组分含量较高的样品溶液需用双柱定性或气相色谱-质谱确证。当通过荧光检测器所得到的色谱分析谱图,基体对待测组分有较大干扰时,可选用紫外检测器对苯并[a]芘、三联苯替代物分别进行定量、回收率计算。总六六六及总滴滴涕结果分别为4种异构体(α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六和p-p'-DDE、p-p'-DDD、o-p'-DDT、p-p'-DDT)的加和。

2.2 质量控制与质量管理

为了有效监测分析全过程,获取准确可靠的数据,参照美国EPA方法中QA/QC的经验,建立了本流程的质量控制程序,即每20个样品(不足20个样品按20个样品处理)为一批,每批样品至少分别进行一个全流程样品空白、一个样品平行、一个基体加标试验^[1]。2,4,5,6-四氯-间二甲苯、二丁基氯菌酸酯作为有机氯农药的替代物标准,三联苯作为苯并[a]芘的替代物标准,分别加入到空白、样品、基体加标中,以同等方式参与液-液萃取提取。替代物的回收率应控制在60%~130%,平行样相对偏差(RPD)≤40%(RPD={|(A-B)|/[(A+B)/2]}×100%,A、B代表平行样测定值)。如果超出该范围,视为超差,应查找原因或重新分析样品。

2.3 方法性能指标

2.3.1 精密度、报出限及加标回收率

为了考察方法的精密度和准确性,将质量分别为40 ng的9种有机氯标准、26.8 ng的苯并[a]芘标准均加入到1 L样品溶液中,平行分析8次,按优化的操作流程进行基体加标回收试验,其结果见表1。方法的报出限定义为各组分在保留时间处10倍于噪声所对应的浓度,其结果见表1。

表1 方法精密度、报出限及加标回收率

Table 1 The precisions, report detection limits, recoveries of the method for semi-volatile organic compounds

组分	平均回收率 $\bar{R}/\%$	相对标准偏差 RSD/%	报出限 $D_R/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$
α-六六六	96.3	5.15	1.00
β-六六六	106.0	2.83	1.00
γ-六六六	93.8	6.07	1.00
δ-六六六	94.4	5.97	1.00
p-p'-DDE	92.4	3.82	1.50
p-p'-DDD	99.6	4.31	1.50
o-p'-DDT	101.0	2.52	1.50
p-p'-DDT	105.0	5.70	1.50
六氯苯	85.3	2.81	1.00
苯并[a]芘	98.0	3.28	1.00

2.3.2 校准曲线

分别配制9种有机氯农药标准系列溶液(5、10、20、40、60 ng/mL)和苯并[a]芘标准系列溶液(2.15、4.29、13.4、26.8、53.6 ng/mL),分别进行GC-ECD分析(图1)和HPLC分析(图2),以建立各组分校正曲线。经线性回归得到各自的线性方程及相关系数见表2。

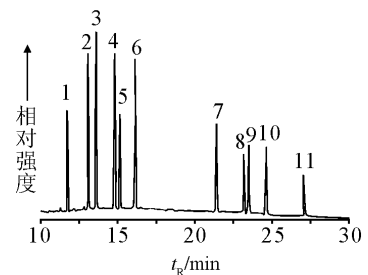


图1 9种有机氯农药标准溶液气相色谱谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of 9 kinds of organochlorine pesticides in standard solution

出峰顺序:1—2,4,5,6-四氯-间二甲苯;2—六氯苯;

3—α-六六六;4—γ-六六六;5—β-六六六;

6—δ-六六六;7—p-p'-DDE;8—o-p'-DDT;

9—p-p'-DDD;10—p-p'-DDT;11—二丁基氯菌酸酯。

各组分浓度均为40 ng/mL。

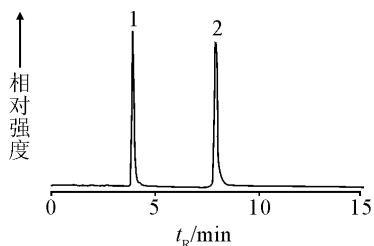


图 2 苯并 a 芘标准溶液高效液相色谱
荧光检测器色谱谱图

Fig.2 High performance liquid chromatogram
of B(a)P in standard solution

苯并 a 芘标准溶液浓度为 13.4 ng/mL ;
三联苯替代物标准溶液浓度为 60 ng/mL。
出峰顺序 :1—三联苯 ;2—苯并 a 芘。

表 2 线性方程及相关系数^①

Table 2 The linear equations and correlation coefficient
of semi-volatile organic compounds

组分	线性方程	相关系数
α -六六六	$Y = 6739.935X - 4946.037$	0.9979
β -六六六	$Y = 3512.52X + 5344.209$	0.9981
γ -六六六	$Y = 6599.26X - 3211.144$	0.9984
δ -六六六	$Y = 6427.442X - 10889.46$	0.9985
p p' -DDE	$Y = 4826.509X + 1805.218$	0.9991
p p' -DDD	$Y = 3453.124X + 2174.154$	0.9988
o p' -DDT	$Y = 3596.736X + 1446.638$	0.9990
p p' -DDT	$Y = 3787.137X - 4878.412$	0.9978
六氯苯	$Y = 6174.989X + 25080.5$	0.9972
苯并 a 芘	$Y = 46071X - 19410$	0.9999

① X 为浓度,单位 ng/mL ;Y 为峰面积。

3 实际样品分析

1 L 样品(我国某地区地下水样品)按优化的分析流程进行前处理,分别进行 GC-ECD、HPLC-UV-FLD 检测,分析结果见表 3。

4 结语

利用正己烷作液-液萃取的萃取剂同时萃取地下水中 12 种半挥发性必测有机污染物,方法简便、检测限低,测试方法的性能指标满足中国地质调查局《地下水污染调查评价规范》^[1]中的要求,适用于地下水批量样品分析。

表 3 实际样品分析^①

Table 3 Analytical results of semi-volatile organic
compounds in practical samples

组分	$\rho_B / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$			
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
α -六六六	<1.00	<1.00	5.96	<1.00
β -六六六	<1.00	6.37	1.26	1.89
γ -六六六	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00
δ -六六六	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00
p p' -DDE	<1.50	<1.50	<1.50	<1.50
p p' -DDD	<1.50	<1.50	<1.50	<1.50
o p' -DDT	<1.50	<1.50	<1.50	<1.50
p p' -DDT	<1.50	<1.50	<1.50	<1.50
六氯苯	<1.00	<1.00	<1.00	<1.50
苯并 a 芘	<1.00	<1.00	2.59	1.27
总六六六	<1.00	6.37	7.22	1.89
总滴滴涕	<1.50	<1.50	<1.50	<1.50
2,4,5- β -四氯-间二甲苯*	83.3	81.1	72.0	87.6
二甲基氯萘酸酯*	91.3	94.1	89.8	95.9
三联苯*	88.8	99.0	93.4	92.7

① 带 * 的组分为替代物标准,其结果为添加回收率(%)。

致谢:参加此工作的还有国家地质实验测试中心
佟柏龄、佟玲、魏和莉、赵威、郝玲玲,在此特别感谢。

5 参考文献

- [1] 中国地质调查局. 地下水污染调查评价规范(1:50000-1:250000) [Z]. 2006.
- [2] US EPA Method 8081A, Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography [S].
- [3] US EPA Method 8310, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons [S].
- [4] 曲仪. 液相色谱法测定城市自来水中的苯并 a 芘 [J]. 气象与环境学报, 2006, 22(6): 43-45.
- [5] 饶竹, 李松, 何森, 等. 高效液相色谱-荧光-紫外串联测定土壤中 16 种多环芳烃 [J]. 分析化学, 2007, 35(7): 954-958.
- [6] 董玉瑛, 冯露. 持久性有机污染物分析和处理技术研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 49-55.
- [7] 傅彦斌. 环境有机污染物分析中常用的前处理技术 [J]. 福建环境, 2002, 19(1): 40-41.
- [8] 孙剑辉, 冯精兰, 孙瑞霞. 水体有机污染物分析的研究进展 [J]. 中国环境监测, 2003, 19(6): 58-61.
- [9] 王梅, 张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 13-16.
- [10] 顾涛, 杨叶梅, 朱凤鸣, 等. 自来水有机污染物检测分析 [J]. 中国公共卫生, 2006, 22(4): 476-477.
- [11] 赵扬. 环境有机污染物分析质量控制 [J]. 福建环境, 1997, 14(5): 9-12.