

## 海水中氯化烃农药的测定\*

张添佛 徐贤义 古堂秀

(中国科学院海洋研究所)

由于氯化烃农药对海洋环境的污染,直接影响人类的健康,近年来对它的测定受到重视。测定海水中氯化烃农药常用的方法是液-液萃取法。用这种方法测定海水中 ppt 级的氯化烃农药,操作复杂、费时,而且误差较大。

近来有些用多孔聚合树脂作吸附剂富集天然水中的有机物的报道。Riley 等<sup>[7]</sup>首先使用 XAD 树脂从海水中富集氯化烃农药。Musty 等<sup>[1]</sup>指出 XAD-4 树脂对海水有优良的特性。随后 Grasshoff<sup>[8]</sup>发表以甲醇作为洗脱溶剂,用正己烷作为反萃取溶剂的方法,该法需用 10 升以上的海水样品。

本法采用温丙酮(40°C)作为洗脱溶剂,石油醚(30—50°C 馏分)作为反萃取溶剂。这样可降低空白值,且操作简便,能使反萃取溶剂快速浓缩至干。然后加 0.1 毫升苯,以使 1 升海水样品的氯化烃农药浓缩 1 万倍。因而建立了一个以小体积(1 升)海水样品测定低含量氯化烃农药的分析方法。

### 一、装置和试剂

**1. 仪器装置** Perkin-Elmer F-17 气相色谱仪; Ni<sup>63</sup> 电子捕获检测器; 带聚四氟乙烯活塞的吸附柱(20 厘米 × 1.2 厘米), 上端标准磨口与 1 升分液漏斗连接(如图 1 所示); 层析柱(15 厘米 × 1.4 厘米)。

**2. 试剂和材料** 各种农药标准——99%, 用处理过的丙酮配制成 2 毫微克/10 微升标准液; 丙酮——分析纯, 用全玻分馏器, 分馏两次; 甲醇——分析纯, 处理同丙酮; 石油醚——分析纯, 两次分馏, 取 30—50°C 馏分; 正己烷——分析纯, 处理同丙酮; 无水硫酸钠——分析纯, 用处理过的正己烷在索氏提取器提取 12 小时, 并在 350°C 加热 12 小时, 在磨口棕色瓶密封保存; 玻璃纤维——同无水硫酸钠处理后, 硅烷化处理; 去有机物的蒸馏水——重蒸并通过 XAD-2 树脂柱; 中性氧化铝——分析纯, 在 800°C 活化 4 小时, 冷却后, 用 5% 重量的去有机物的蒸馏水振动 30 分钟, 局部去活化, 在密封条件下保存; XAD-2 树脂——用处理过的甲醇在索氏提取器提取 24 小时, 换丙酮提取 36 小时, 再用甲醇提取 8 小时, 用甲醇保存在棕色瓶内; 所有玻璃器皿用洗衣粉涮洗, 自来水冲洗, 去有机物的蒸馏水冲洗三次, 再用丙酮洗, 然后在 300°C 烘 4 小时; 色谱柱、吸附柱和层析柱充分洗净后, 作硅烷化处理。

\* 中国科学院海洋研究所调查报告第 682 号。  
本工作是在纪明侯教授指导下完成的, 特此致谢。  
本刊编辑部收到稿件日期: 1980 年 5 月 26 日。

**3. 气相色谱条件** 色谱柱——2 米 × 3.2 毫米(内径)环形玻璃柱; 载体——Chromosorb W AW DMCS, 80—100 目; 固定液——1.5% OV-17 + 1.95% QF-1; 载气——高纯氮气, 流速 80 毫升/分; 柱温——200°C; 注入口温度——250°C; 检测器温度——250°C。

## 二、实验操作

**1. XAD-2 树脂柱的制作** 在一根长 20 厘米, 内径 1.2 厘米柱的下端填小量玻璃棉, 注入处理过的 XAD-2 树脂, 树脂高度为 12 厘米, 然后树脂上再填小量玻璃棉。用 100 毫升温丙酮(40°C)通过柱, 再用 200 毫升去有机物的蒸馏水通过柱, 洗出残留的丙酮。

**2. 样品的提取和洗脱** 柱被连接到盛 1 升待测海水样品(经 0.45 微米玻璃纤维膜过滤)的分液漏斗(见图 1)。海水在纯氮气压力下以 70 毫升/分的流速通过 XAD-2 树脂柱, 液面到树脂层顶端时, 用 20 毫升去有机物的蒸馏水清洗容器壁, 并让其通过柱, 直至树脂层顶部。重复清洗两次。水通过后, 再把柱中残留水赶出, 然后关闭柱下端的活塞, 加 40 毫升温丙酮(40°C), 放置 10 分钟, 让丙酮浸润树脂。再加 100 毫升温丙酮(40°C)到分液漏斗中。柱下端插入 1 升的分液漏斗内, 以重力流速洗脱氯化烃农药后, 再把柱中残留丙酮赶出, 并用 200 毫升去有机物蒸馏水清洗柱。取下接收用的分液漏斗, 加 200 毫升去有机物的蒸馏水和 5 毫升石油醚(30—50°C 馏分)盖上塞子, 用手轻微摇动, 放气, 然后强烈振摇 5 分钟, 静置 20 小时后, 废弃水相, 小心收集石油醚层。

**3. 样品脱水、净化和浓缩** 收集的石油醚, 通过上端填有 2 克无水硫酸钠, 下端填有 1 克中性氧化铝的层析柱, 然后用 15 毫升石油醚(30—50°C 馏分)洗下氯化烃农药。石油醚用图 2 的装置依次在 40°C, 50°C 和 60°C 的水浴中蒸发至干。准确加入 0.1 毫升苯, 充分混合后, 立即注入色谱仪。

回收实验操作同前。用内标法定量。

## 三、结果和讨论

$\alpha$ -666,  $\gamma$ -666,  $\beta$ -666,  $\delta$ -666,  $p, p'$ -DDE,  $o, p'$ -DDT,  $p, p'$ -DDD 和  $p, p'$ -DDT 的标准, 在实验全过程(富集、洗脱、净化干燥和浓缩)的回收率结果见表 1。

用本法测定了青岛汇泉湾表层水的样品, 结果见表 2。图 3 是测量海水样品的氯化

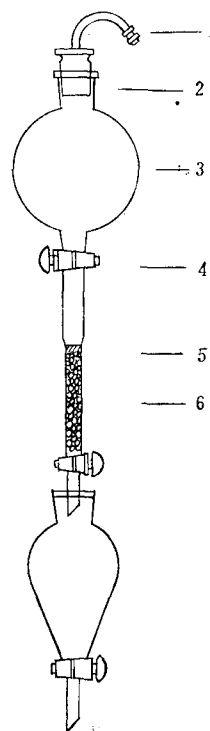


图 1 加压吸附柱装置

1. 接高纯氮气; 2. 聚四氟乙烯塞; 3. 1 升容器; 4. 聚四氟乙烯活塞; 5. 玻璃棉; 6. XAD-2 树脂。

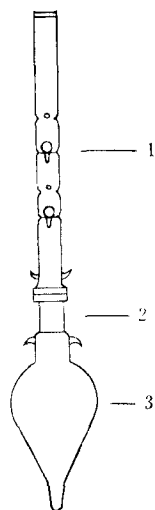


图2 浓缩装置

1. 两球冷凝管; 2. 19# 标准磨口; 3. 50 毫升蒸发瓶。

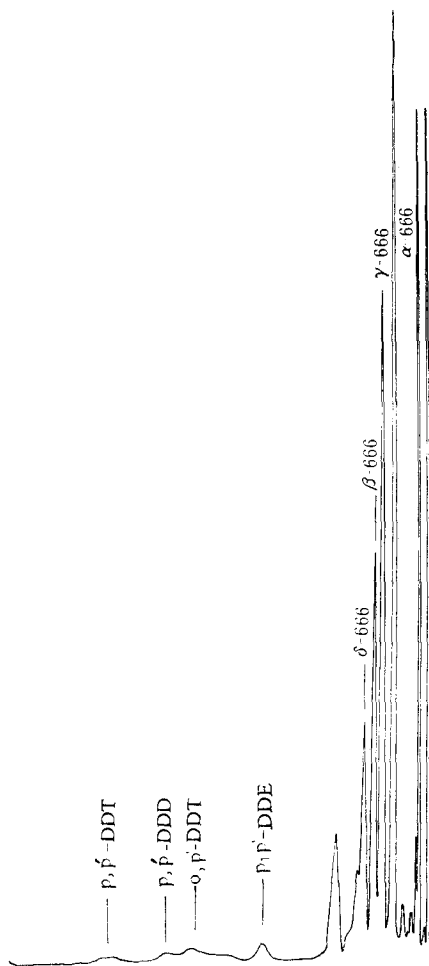


图3 海水中氯化烃农药的色谱图

烃农药的色谱图。

用 XAD 型树脂富集海水中氯化烃农药,通常用甲醇作为洗脱剂,用正己烷作为反萃取溶剂。作者改用温丙酮(40℃)作为洗脱剂,用石油醚(30—50℃ 馏分)作反萃取溶剂,操作较方便,效果也较好。因为甲醇的空白值不易降低,即使经过二、三次分馏,其  $\alpha$ -666 等含量仍较高。而丙酮经过同样处理后,空白值较低,不影响实验。正己烷同甲醇一样,纯化后,其  $\alpha$ -666 的含量较高,要降低空白值还得酸洗、水洗和蒸馏,这是很费时的。而石油醚经处理(两次分馏)后,其空白值不影响实验。同时,改用石油醚后,因其沸点低,可在低温下(40—60℃)快速浓缩,从而减少样品的损失。

通常用 XAD 型树脂富集海水中氯化烃农药的方法,需 10 升到几十升海水样品,工作量大且费时; 还需使用大型的采水装置——泵系统或大容量采水器。这些装置容易造成污染,影响样品分析,不利于海上污染调查。

本法只用 1 升海水样品,不但能快速、简便地分析海水样品,而且还不需要上述的大

表 1 氯化烃农药的回收率\*

农药名称	平均回收率(%)
$\alpha$ -666	97
$\gamma$ -666	59
$\beta$ -666	68
$\delta$ -666	64
p,p'-DDE	80
o,p'-DDT	89
p,p'-DDD	76
p,p'-DDT	85

\* 分析用的浓度均为 3ppt, 6 次回收实验的平均值。

表 2 青岛汇泉湾表层海水氯化烃农药的测量结果\*

农药名称	农药平均浓度 (ppt)	标准偏差 (ppt)
$\alpha$ -666	34.97	$\pm 2.00$
$\gamma$ -666	11.68	$\pm 0.97$
$\beta$ -666	21.63	$\pm 2.22$
$\delta$ -666	7.44	$\pm 0.94$
p, p'-DDE	0.95	$\pm 0.15$
o, p'-DDT	3.21	$\pm 0.61$
p, p'-DDD	0.86	$\pm 0.13$
p, p'-DDT	1.94	$\pm 0.24$

\* 7 个样品, 14 次测量。

型采水装置, 较易避免由于采水装置的污染而造成对分析的影响。这对海上污染调查是方便和可行的。

本法的关键是使总空白值降低, 所以要严格纯化试剂, 彻底清洗玻璃器皿, 以消除环境污染带来的干扰。

## 参 考 文 献

- [1] 竹下隆三、武田明治、土屋辉悦, 1974. 环境污染分析法. 大日本图书株式会社. 10: 36—50.
- [2] 日本分析化学会関東支部编, 1972. 公害分析指针. 共立出版株式会社. 6: 8—14.
- [3] 篠原亮太、古贺 実、篠原纯子、堀悌二, 1977. Amberlite XAD-2 树脂による水中微量有機物の抽出法の検討. 分析化学(日) 26(12): 856—867.
- [4] Ahling, B. and S. Jensen, 1970. Reversed liquid-liquid partition in determination of polychlorinated biphenyl (PCB) and chlorinated pesticides in water. *Anal. Chem.* 42: 1483—1486.
- [5] Ahnoff, M. and B. Josefsson, 1974. Simple apparatus for on-sit continuous liquid-liquid extraction of organic compounds from natural waters. *Anal. Chem.* 46: 658—663.
- [6] Aue, W. A., 1977. Choice of detectors and columns for the analysis pesticides by G L C. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 5: 1—24.
- [7] Dawson, R., J. P. Riley and R. H. Tennant, 1976. Two samplers for large-volume collection of chlorinated hydrocarbons. *Marine Chemistry* 4: 83—88.
- [8] Grasshoff, K., 1976. Methods of seawater analysis, Verlag chumie. Weinheim. New York.
- [9] Junk, G. A., J. J. Richard, M. D. Grieser, D. Witiak, J. L. Witiak, M. D. Arguello, R. Vick, H. T. Svec, J. S. Fritz and G. V. Calder, 1974. Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. *J. Chromatogr.* 99: 745—762.
- [10] Luckas, B., H. Pscheidl and D. Haberland, 1978. Determination of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls by derivatization gas chromatography. *J. Chromatogr.* 147: 41—46.
- [11] Husty, P. R. and G. Nickless, 1974. Use of Amberlite XAD-4 for extraction and recovery of chlorinated insecticide and polychlorinated biphenyls from water. *J. Chromatogr.* 89: 185—190.
- [12] Osterroht, C., 1977. Dissolved PCBs and chlorinated hydrocarbon insecticides in the Baltic, determined by two different sampling procedures. *Marine Chemistry*. 5: 113—121.
- [13] Osterroht, C. 1974. Development of a method for the extraction and determination of non-polar, dissolved organic substances in sea water. *J. Chromatogr.* 10: 289—298.
- [14] Rosewell, K. T. and B. E. Baker, 1979. A method for confirming organochlorine pesticide residues in wildlife. *Environm. Contam. Toxicol.* 21: 470—477.
- [15] Ryan, J. P. and J. S. Fritz, 1978. Detrmination of trace organic impurities in water using thermal desorption from XAD resin. *J. Chromatogr. Sci.* 16: 488—492.
- [16] Scura, E. D. and V. E. McClure, 1975. Chlorinated hydrocarbons in seawater: analytical method

- and levels in the north eastern Pacific. *Marine Chem.* 3: 337—346.
- [17] Stimae, R. M., 1979. Rapid florisil cleanup method for analysis of chlorinated pesticide residues. *J. AOAC.* 62: 85—88.
- [18] Wells, D. E. and S. T. Johnstone, 1977. Method for the separation of organochlorine residues before gas-liquid chromatographic analysis. *J. Chromatogr.* 140: 17—28.

## DETERMINATION OF CHLORINATED PESTICIDES IN SEAWATER\*

Zhang Tianfu Xu Xianyi and Gu Tangxiu

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

A simple sensitive gas chromatographic method is presented. When one liter of seawater is passed through the XAD-2 resin bed, the chlorinated pesticides are absorbed and eluted with warm acetone (40°C) and back extracted with petroleum ether (30—50°C fraction). Then the chlorinated pesticides are determined by gas chromatography using a <sup>63</sup>Ni electron-capture detector.

The procedure described in this paper is a convenient and reliable method for the determination of nanogram quantities of BHC and DDT from one liter sample of seawater.

---

\* Contribution No. 682 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.