

附件三：

《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体  
萃取法》（征求意见稿）

编 制 说 明

《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》标准编制组

二〇一〇年十一月

项目名称：土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

项目统一编号：1034

承担单位：河南省环境监测中心站

编制组主要成员：王玲玲、多克辛、徐广华、王潇磊、轩月兰、陈纯、  
王兴国、黄飞

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：何俊

# 目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	1
3	国内外相关分析方法研究.....	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2	国内相关分析方法研究.....	4
4	标准修订的基本原则和技术路线.....	4
4.1	标准修订的基本原则.....	4
4.2	标准修订的技术路线.....	4
5	方法研究报告.....	5
5.1	方法研究的目的.....	5
5.2	适用范围.....	6
5.3	方法原理.....	6
5.4	试剂和材料.....	6
5.5	仪器和设备.....	6
5.6	样品.....	6
5.7	萃取步骤.....	7
5.8	质量保证和质量控制.....	10
5.9	注意事项.....	10
5.10	本标准提取方法与索氏提取方法比对试验.....	10
6	与开题报告的差异说明.....	16
7	对实施本标准的建议.....	16
8	参考文献.....	16

# 《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

2008年1月，国家环保部公布了《关于下达2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44号），下达了《土壤、沉积物 有机物的提取 加速溶剂萃取法》标准制订项目，是《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》内容之一，由河南省环境监测中心站承担该标准的制订工作，项目统一编号为1034。

#### 1.2 工作过程

河南省环境监测中心站接到任务通知后，立即成立了标准编制组，完成了任务书和合同书的填报。编制组成员均由多年有机分析工作经验、目前仍在从事有机分析工作的人员组成。

我站2004年即采购了加速溶剂萃取装置（加压流体萃取装置），在全国土壤调查工作中积累了一定的使用经验，翻译了美国国家环保局有关方法EPA3545。按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），编制了文本草案和开题报告。2009年5月，由环境保护部科技标准司组织专家召开了开题论证会，进一步明确了该标准方法编写的内容和方法验证研究的要点。开题论证会上专家建议将标准名称修改为“土壤、沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法”。通过方法研究和实验室内验证，标准编制组于2010年10月完成了标准征求意见稿和编制说明的编写。

### 2 标准制订的必要性分析

“加压流体萃取”（Pressurized Fluid Extraction PFE），又称加速溶剂萃取或压力液体萃取 PLE（Accelerated Solvent Extraction ASE），是上世纪九十年代问世、近些年发展起来的一种快速有机提取技术。其工作原理是：使用少量有机溶剂利用提高温度（50℃-200℃）和增加压力（1000-3000psi 或 10.3-20.6 MPa）<sup>[1]</sup>下来提高固体或半固体样品中有机物的萃取效率。其结果大大加快了萃取的时间并明显降低萃取溶剂的使用量。例如，国标方法 GB/T14550-2003《土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》使用了索氏提取法，样品需要溶剂约100ml左右，浸泡12小时萃取时间4小时；而加压流体萃取一个样品需要溶剂量20ml~40ml，时间20分钟左右。

与传统的索氏提取方式相比，加压流体萃取技术具有时间短、溶剂少、萃取效率高等显

著特点。在国外，PFE 技术已经有了十多年的应用历史。十多年来 PFE 技术被广泛地应用环境、制药、聚合物、消耗品和食品工业，由于 PFE 快速溶剂萃取技术大大改变了传统萃取方法的费时、费力、费钱、高误差等缺点，一经问世，就迅速得到市场的认可，目前国外上已有 2000 多个实验室在使用 ASE 快速溶剂萃取技术，有关 PFE 提取固体、半固体样品中有机氯农药、多环芳烃、多氯联苯等半挥发性有机物的试验条件已相对成熟，美国 EPA 于 1996 年将该技术收入前处理标准方法 3545。进入二十一世纪随着我国经济的发展，分析仪器设备和技术的迅速发展，先进的前处理仪器设备也在逐步引进先进的实验室。目前国内已有约上百家实验室拥有 PFE 仪器设备。但由于仪器目前主要由国外少数企业生产，价格不菲，制约了很多实验室的使用。

目前，国内在有机分析仪器设备方面和国外的差距已经越来越小，分析手段向着快速、微量、准确、自动的方向发展，痕量样品的检测可达 ppb、ppt，但在样品的前处理方面，国内和国外仍存在很大的距离。国内主要还是以手动操作为主，固体样品多用索氏提取，数小时数十小时的处理时间，大量的溶剂消耗和废液的处理，造成的结果是萃取效率低、人为误差大，萃取成本高。有数据表明，完成一个试验 70~80%甚至更多时间用在样品的前处理上，而给试验带来的误差有 60%以上出自样品的前处理。样品前处理已越来越成为国内现代分析方法发展的制约，国内还没有独立的前处理标准方法给实际检测工作带来了一定的困难，而现有的土壤、沉积物控制标准也很缺乏。仅有的几个国标分析方法的前处理技术大多是费时耗试剂的索氏提取。另一方面，土壤污染防治工作又需要尽快出台各类有毒有机物的控制标准，需要规范的土壤标准分析方法做技术支撑。因此，土壤沉积物尽快制定多种前处理标准方法以适应我国分析检测技术的快速发展，已成为当务之急。表 1 为目前我国和土壤、沉积物质量有关的控制和分析方法标准。

表 1 我国现行土壤、沉积物控制标准和分析方法

环境质量标准/污染物排放标准	污染物浓度限值	分析方法
土壤		
《土壤环境质量标准》 (GB15618-95)	六六六: $\leq 0.05\text{mg/kg}$ (一级) $\sim \leq 1.0\text{mg/kg}$ (三级)	《土壤质量 六六六和滴滴涕的测定气相色谱法》(GB/T 14550-93) 索氏提取
	滴滴涕: $\leq 0.05\text{mg/kg}$ (一级) $\sim \leq 1.0\text{mg/kg}$ (三级)	
《海洋沉积物质量》 (GB 18668-2002)	滴滴涕总量 $\leq 0.20, 0.05, 0.1$ 0 mg/kg	(GB 18668-2002)气相色谱法

	六六六总量≤0.50、1.00、1.50 mg/kg	索氏提取
	PCB≤0.2mg/kg	
《展览会用地土壤环境质量标准》(HJ350-2007) (暂行)	菲 A 级 2300 B 级 6100	《土壤环境监测技术规范》HJ/T166  GB13198 六种特定多环芳烃测定高效液相色谱法
	蒽 A 级 2300 B 级 10000	
	萤蒽 A 级 310 B 级 8200	
	芘 A 级 230 B 级 6100	
	苯并(a)蒽 A 级 0.9 B 级 4	
	屈 A 级 9 B 级 40	
	2-甲基萘 A 级 160 B 级 4100	
	芴 A 级 210 B 级 8200	
	苯并(b)荧蒽 A 级 0.9 B 级 4	
	苯并(k)荧蒽 A 级 0.9 B 级 4	
	苯并(a)芘 A 级 0.3 B 级 0.66	
	茚并(1,2,3,-cd)芘 A 级 0.4 B 级 9	
	二苯并(a,h)蒽 A 级 0.33 B 级 0.66	
苯并(ghi)芘 A 级 230 B 级 6100		

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

近二十年内，国外有机前处理技术发展很快，微波辅助萃取、自动索氏提取、吹扫捕集、固相微萃取、加压流体萃取、自动固相萃取等等一些快速、自动化程度高的前处理技术被纷纷采用，美国 EPA 已将它们分别纳入了 SW846 等系列标准方法中，例如 EPA3545 加压流体萃取、EPA3541 自动索氏提取、EPA3550 超声波萃取、EPA3561 超临界流体萃取等。它们的主要特点是自动萃取，缩短萃取时间，尽可能减少甚至不用有机溶剂，减少目标物在前处理阶段的损失，提高回收率。

美国国家环保局有一套较全的前处理方法：其它国家还没有类似的体系。

美国 EPA 前处理方法中样品提取方法：

Method 3540 索氏提取(萃取土壤、沉积物和固体废物中的不挥发和半挥发性有机物)；

EPA Method 3540C Soxhlet Extraction；

Method 3541 自动索氏提取(萃取土壤、沉积物和固体废物中的不挥发和半挥发性有机物)；

EPA Method 3541 Automated Soxhlet Extraction；

Method 3545C 加压流体萃取法(提取土壤、沉积物和固体废物中的半挥发性有机物)；

EPA Method 3545C Pressurized Fluid Extraction (PFE);  
Method 3546 微波萃取(土壤、沉积物和固体废物中的半挥发性有机物);  
EPA Method 3546 Microwave Extraction;  
Method 3550 超声萃取法(提取土壤、沉积物和固体废物中的不挥发和半挥发性有机物);  
EPA Method 3550C Ultrasonic Extraction;  
Method 3560 超临界流体萃取(土壤、沉积物、飞灰和固体废物中的半挥发石油烃等)。  
Method 3560 Supercritical Fluid Extraction of Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons。  
未查到其他国家或国际组织没有独立的预处理方法标准。

### 3.2 国内相关分析方法研究

我国目前还没有关于土壤(沉积物)中有机物提取方法的标准。

在环境监测分析方法标准中有关土壤的标准、规范目前有 16 个, 其中涉及有机物的有两个[2]:《土壤质量六六六和滴滴涕的测定气相色谱法》(GB/T 14550-93)和《土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.4-2008), 但还没有涉及加压流体萃取的标准方法。国内农业等系统新颁标准已经有用到该技术作为前处理方法, 如《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定》(GB/T19648-2006) [3]。

河南省环境监测中心站因工作需要于 2002 年起将该项技术应用于环境监测工作中, 并翻译转化了美国有关标准方法 3545 纳入到我站技术文件(《计量认证作业指导书》)中。多年来积累了大量实际经验, 发表了《ASE 提取土壤中有机氯农药的方法研究》[4] 等多篇论文。

国内文献近年来关于该技术研究的论文由 ASE 由 2006 年的 5 篇上升到 200 多篇。目前国内 ASE 技术正在被环境监测和研究、食品安全检测、进出口产品检测检疫、烟草分析、农业、地矿部门等更多国内实验室使用。

## 4 标准修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

- (1) 环境监测分析方法的制(修)订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》;
- (2) 环境监测分析方法的制(修)订应符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求;
- (3) 方法应满足相关环保标准和环保工作的要求, 确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性;
- (4) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

### 4.2 标准修订的技术路线

本标准制定的技术路线图, 见图 1。

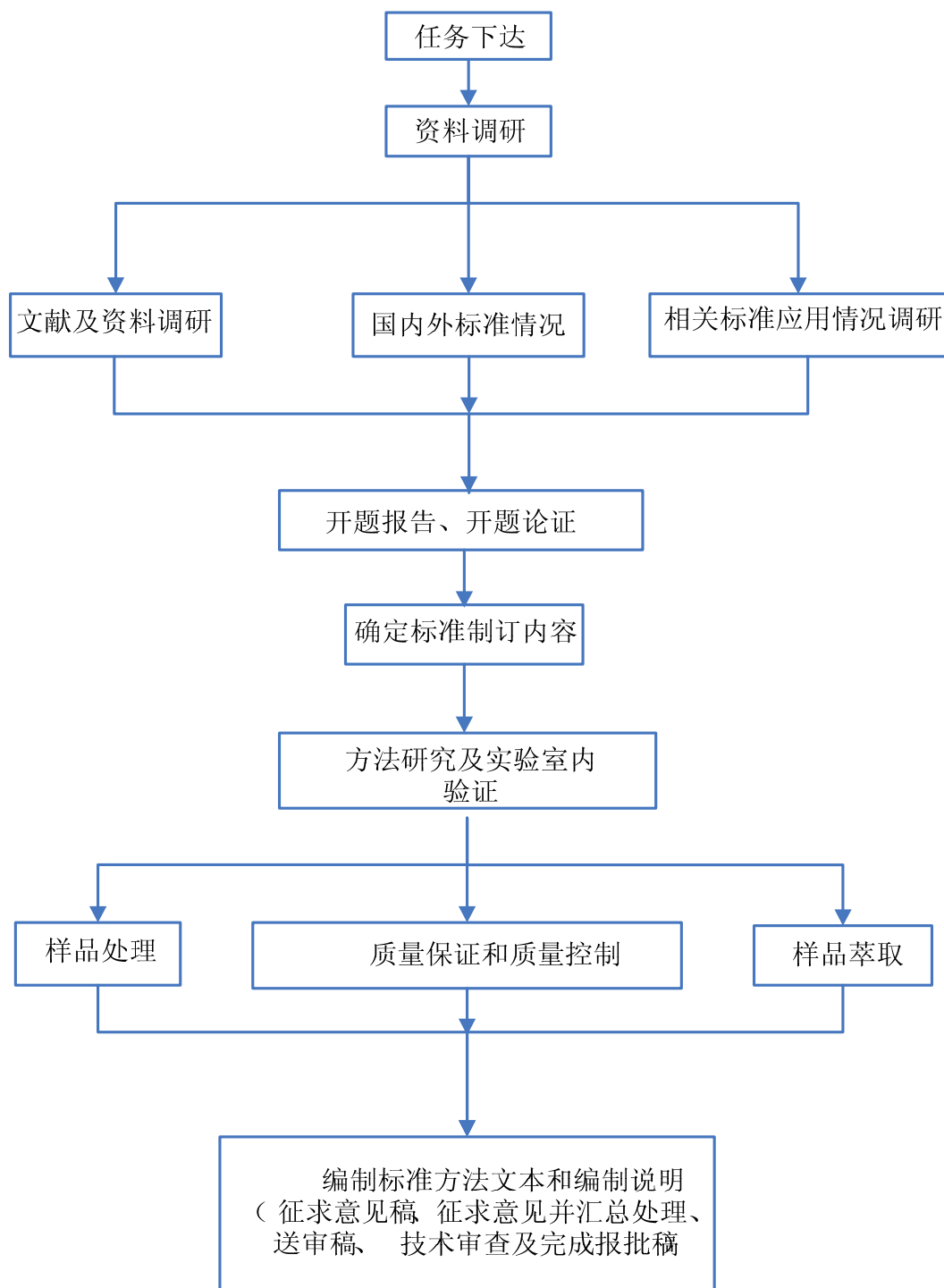


图1 本标准制定的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目的

(1) 本标准适用于土壤及沉积物中有机磷农药、有机氯农药、有机氯杀虫剂、多环芳烃类、多氯联苯类等半挥发性和不挥发性有机物的提取。



(2) 本标准是独立的前处理方法文本。通过试验证明该方法与传统经典萃取方法（索氏提取）萃取效果的比较，包括精密度和准确度。

## 5.2 适用范围

关于适用化合物：由于该方法是适用范围较广的前处理方法，适用范围主要参考美国 EPA3545 及仪器的工作原理。

美国 EPA3545 规定的适用范围：半挥发性有机物、有机磷农药、有机氯农药、氯代杀虫剂、多氯联苯类、二噁英、柴油烃。

半挥发性有机物涵盖较多的有机物，除有机磷农药、有机氯农药、氯代杀虫剂外，还包括，多环芳烃类、其它农药、酞酸酯、吡啶类、喹啉类、苯胺类、醚类、醛类、酮类等有机物。

本方法没有给出二噁英、柴油烃两种目标物，原因是这两类化合物较为特殊，已有相应的含有前处理的标准方法，《土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ77.4-2008）。《土壤 石油类的测定 红外光度法》（目前正在征求意见）。

该方法适用于固体和半固体样品的萃取，EPA3545 也强调了这一点。

## 5.3 方法原理

参考了美国 EPA3545 和仪器的工作原理。

## 5.4 试剂和材料

列出了试验过程所需有机溶剂（二氯甲烷、丙酮、正己烷）、载气、干燥剂等主要试剂及纯度要求。

## 5.5 仪器和设备

根据试验过程列出了压力流体萃取装置及主要配件、天平等主要设备和参数。

## 5.6 样品

### 5.6.1 采集与保存

《水和废水监测分析方法》（第四版）对于土壤、沉积物和污泥样品，规定在 4℃ 冷藏保存，可保存 14 天。美国 EPA 方法 5035A 规定：样品放在不含有机试剂的地方低保存（一般 4℃±2℃），所有样品应尽快分析。《土壤环境监测技术规范》（HJ/T166）要求样品低温保存（小于 4℃），半挥发性有机物 10 天，难挥发性有机物 14 天。

本方法指出关于样品采集和保存参考《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）中的规定。

### 5.6.2 试样的制备

试样的制备主要包括干燥脱水和均化，均化包括研磨和过筛。

根据加压流体萃取仪器设备操作要求以及研制单位的方法研究和工作经验,在样品的干燥方面给出了风干、干燥剂和冻干三种方法和使用对象,注意事项参考了EPA3545。

样品的研磨、均化及注意事项根据研制单位的方法研究和工作经验编写,考虑到操作的可行性及样品准确称量,强调了使用干燥剂干燥的样品的操作顺序和方法采用先称量再干燥。

## 5.7 萃取步骤

本方法是一种前处理方法,其分析步骤主要包括了萃取准备、提取条件、提取溶剂的选择。这些内容的编制依据主要有三个:一、加压流体萃取类仪器设备操作要求;二、研制单位的验证研究;三、美国标准方法EPA3545和文献资料。

### 5.7.1 萃取前准备

本方法的萃取效果及萃取过程的顺利与否和样品装入萃取池的方法直接相关,也是本方法重要的操作步骤,因此,根据使用经验及仪器操作要求,在这一部分比较详细地规定了萃取池准备、装样品、萃取池的操作等重要细节。

### 5.7.2 溶剂的选择

关于溶剂选择:参考了EPA3545和文献,同时也通过溶剂萃取效果验证了不同溶剂萃取的不同效果,例如编制组对不同溶剂萃取多环芳烃\有机氯农药和其它半挥发性有机物进行了验证,研究结果是加入适当丙酮会有助于提高萃取效果,同时也增加了极性干扰物的析出。表2列出了不同溶剂萃取6种半挥发性有机物替代物结果比较。

表2 不同溶剂萃取土壤中6种半挥发性有机物替代物效果比较 n=3 平均回收率/相对偏差%

化合物	DCM	DCM/ACETON (1: 1)	HEXANE	HEXANE/ACTONE (1: 1)
2-氟苯酚	87.5/9	85.2/8	75.4/10	88.2/7
苯酚-d6	92.5/7	95.8/10	80.6/12	87.8/10
硝基苯-d5	91.3/8	98.3/12	65.8/7	96.5/10
2-氟联苯	96/6	97.5/10	76.7/8	92.5/9
2,4,6-三溴苯酚	90.5/9	88.9/11	62.8/15	86.2/14
三联苯-d14	95/6	92.4/7	89.5/10	92.4/12

DCM: 二氯甲烷 DCM/ACETON:二氯甲烷/丙酮 HEXANE:正己烷 HEXANE/ACTONE: 正己烷/丙酮

### 5.7.3 仪器(萃取)条件的选择

#### 5.7.3.1 压力的选择

加压的主要目的是阻止溶剂在高温下沸腾,使其处于液态,并和样品充分接触(有利于溶剂进入低压时封闭的微孔)。EPA3545a给出1500-2000 psi的压力都是有效的,编制组进行了压力条件试验,当温度固定在100℃不变时,改变压力,结果表明:56种半挥发性有机物(含多环芳烃)在压力1000psi时回收率为71%~97%;1200psi回收率为72%~129%;1500psi时回收率为89%~111%;1800psi时回收率为86.7%~105%;2000psi时回收率为

92%~119%。有机氯农药在压力 1200psi 时回收率为 64%~168%，1500psi 回收率为 58%~159%，1800psi 时回收率为 71%~200%。结果列举见表 3 和图 2

表 3 温度一定、压力变化时部分化合物试验结果 6 次加标回收 平均浓度/相对偏差

目标物	100/1200 psi		100°C/1500 psi		100°C/1800 psi		总体均值/偏差	
α-六六六	11.57	0.2	10.1	9.4	10.7	5	10.8	7
r-六六六	7.36	2.1	7.5	9.6	9.4	5	8.1	14
β-六六六	11.72	0.7	10.5	10.2	11.8	3	11.3	6
δ-六六六	10.85	2.4	10.2	8.9	12.7	4	11.3	12
七氯	13.30	4.4	12.6	10.7	13.3	4	13.1	3
艾氏剂	10.87	3.2	9.8	9.8	11.4	6	10.7	8
环氧七氯	10.64	3.9	10.1	9.8	12.5	5	11.1	11
r-氯丹	12.08	4.1	11.6	10.0	14.4	3	12.7	12
α-硫丹	10.16	4.5	9.9	11.1	12.1	5	10.7	11
α-氯丹	11.78	5.9	11.5	10.3	14.1	4	12.5	11
狄氏剂	10.13	5.1	10.0	10.0	12.5	5	10.9	13
滴滴异	10.35	6.2	10.4	9.4	13.2	5	11.3	14
异狄氏剂	16.75	5.1	15.9	21.8	20.0	2	17.6	12
β-硫丹	8.92	5.0	8.8	11.0	11.3	7	9.7	15
4,4'-滴滴滴	9.12	8.3	9.5	12.9	12.1	6	10.2	16
异狄氏醛	6.68	1.8	5.8	21.0	7.1	17	6.5	10
硫丹硫酸酯	8.89	7.9	9.2	11.0	11.5	7	9.9	14
4,4'-滴滴涕	9.28	8.8	10.3	13.7	11.9	6	10.5	13
异狄氏酮	6.43	6.1	6.2	33.1	7.6	15	6.7	11
甲氧滴滴涕	7.96	10.3	9.3	24.7	10.0	8	9.1	11
回收率%加入量 10μg/kg	64%~168%		58%~159%		71%~200%		67%~176%	

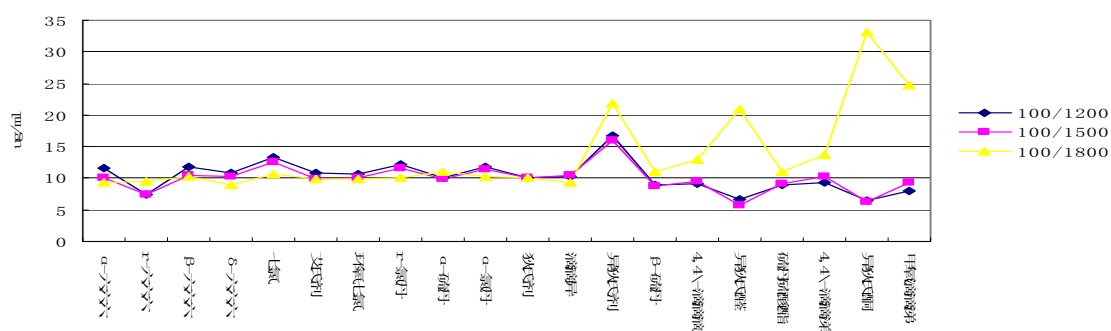


图 2 温度 100°C、压力变化条件试验结果

压力在这个范围内增加，回收率并没有十分明显的提高。从文献中看，B.E.Richte<sup>[11]</sup>1996 年关于 ASE 萃取 PAHs 和 TPHs 的条件研究中也得出了温度为 100°C，压力在 1000 到 2500 psi 之间对结果没有影响。美国 EPA3545a2007 版中，将压力范围提高到 1500 到 2000psi，而市场上有些压力流体萃取设备直接将压力设定在 1500 psi。本标准开题论证时专家认为，压力条件可采用厂家推荐，不作为研究重点。

本方法综合试验结果和美国 EPA3545a2007, 对于土壤和沉积物的萃取推荐压力范围一般目标物给出 1200~2000 psi。

### 5.7.3.2 温度的选择

提高温度可以破坏溶剂和基质之间由于范德华力、氢键等引起的强吸引力, 减少溶剂的粘性和表面张力, 使溶剂能够更好地渗透到基质里, 从而达到快速、有效的萃取基质中的目标物。但过高的温度也会导致部分化合物分解, 一般仪器说明会建议温度控制在 200℃ 以下。美国 EPA3545a2007 版中给出多环芳烃、有机氯农药和半挥发性有机物等的加热温度为 100℃。

选择压力一定, 改变温度条件, 验证温度在 80℃ 到 110℃ 对多环芳烃、有机氯农药和半挥发性有机物提取效果的影响。结果均表明在这个温度范围内, 并没有出现回收率随温度提高有明显的提高。表 4 和图 3 列出了有机氯农药的验证结果。

鉴于上述原因, 对于土壤和沉积物, 本方法建议多环芳烃、有机氯农药和半挥发性有机物等的加热温度为 100℃。

表 4 压力一定、温度变化条件试验结果 I n=6 N=24 平均浓度/相对偏差

目标物	80℃/1200 psi		90℃/1200		100℃/1200		110℃/1200		总体均值/偏差	
α-六六六	12.11	13	11.75	2	11.57	0.2	10.7	14	11.5	5.3
γ-六六六	8.51	6	8.20	11	7.36	2.1	9.1	16	8.3	8.6
β-六六六	12.42	13	11.75	3	11.72	0.7	10.4	15	11.6	7.1
δ-六六六	11.78	12	11.54	7	10.85	2.4	10.1	14	11.1	6.7
七氯	14.36	14	13.43	4	13.30	4.4	11.0	18	13.0	10.8
艾氏剂	11.75	12	11.35	8	10.87	3.2	10.5	16	11.1	4.8
环氧七氯	11.77	13	11.50	7	10.64	3.9	10.6	16	11.1	5.3
γ-氯丹	13.47	14	12.43	5	12.08	4.1	10.1	16	12.0	11.8
α-硫丹	11.44	13	11.39	13	10.16	4.5	10.3	16	10.8	6.4
α-氯丹	13.17	13	12.42	5	11.78	5.9	10.1	17	11.9	11.1
狄氏剂	11.36	13	11.53	15	10.13	5.1	10.4	16	10.9	6.4
滴滴异	11.90	12	11.10	6	10.35	6.2	10.1	17	10.9	7.5
异狄氏剂	19.14	13	18.29	7	16.75	5.1	12.5	20	16.7	17.7
β-硫丹	10.20	12	9.93	9	8.92	5.0	10.3	17	9.8	6.3
4,4'-滴滴滴	10.50	11	10.25	7	9.12	8.3	10.4	17	10.1	6.4
异狄氏醛	7.43	12	7.48	10	6.68	1.8	7.8	21	7.3	6.3
硫丹硫酸酯	10.29	12	10.05	9	8.89	7.9	10.4	18	9.9	7.0
4,4'-滴滴涕	10.92	13	10.87	11	9.28	8.8	9.8	19	10.2	7.9
异狄氏酮	7.68	14	8.01	15	6.43	6.1	9.5	15	7.9	16.0

甲氧滴滴涕	9.52	14	9.76	13	7.96	10.3	10.2	24	9.4	10.5
回收率%	74%~190%		74%~183%		64%~168%		78%~125%		65%~167%	

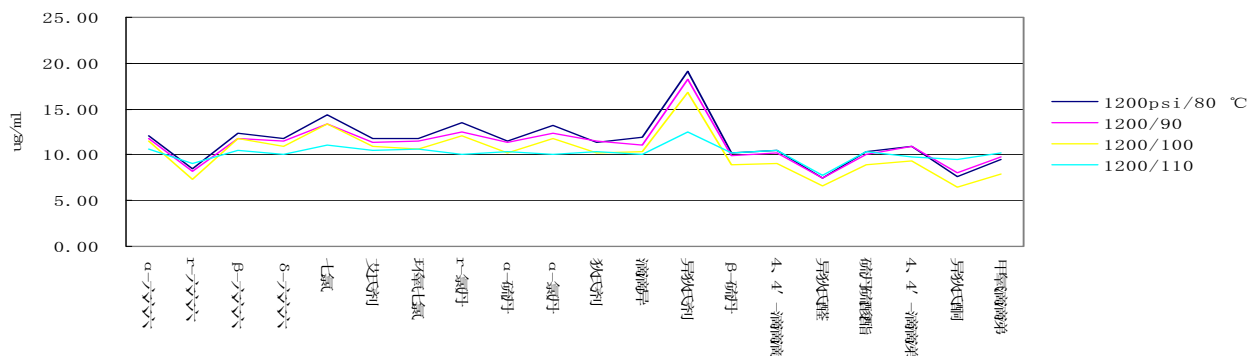


图3 压力 1200psi、温度变化条件试验结果

## 5.8 质量保证和质量控制

本方法引用了 EPA 方法 3545 中的部分规定。

## 5.9 注意事项

编制组根据方法验证经验和该方法的特点编制该部分内容，同时参考了仪器使用特点及仪器使用说明书内容。例如：

9.1、9.2 是关于安全注意事项。“9.2，不可使用自燃点在 40~200℃范围内的萃取溶剂（例如二硫化碳、（二）乙醚和 1,4-二氧杂环己烷）。”该条内容是该类仪器禁止使用的试剂，来源于使用说明。

9.3~9.7 是需要强调并对使用者提出要求的、涉及到分析质量的内容。

## 5.10 本标准提取方法与索氏提取方法比对试验

经开题论证，本方法萃取效果的验证试验采用和传统经典提取方法索氏提取方法比较，验证样品最好为含有目标物的实际环境样品或经过认证的标准土壤或底质样品。但目前国内还没有有机物的标准土壤样品，采购到能够作为验证的国外标土存在一定困难，因此试验采用实际土壤样品加标验证。表 5 是验证试验条件。精密度和准确度采用相同的实际土壤样品加标准溶液，提取分别按照本标准和索氏同时提取 6 个平行样品，参照美国环保标准 EPA8151 氯代除草剂的提取方法中使用的是震荡提取和超声提取，因此，本标准对氯代除草剂的比对实验采用和震荡提取方法比较的办法，经相同净化和浓缩方法然后用气相色谱/质谱法分析。表 6 给出了两种提取方法精密度和准确度结果，表 7 给出了部分化合物两种提取效果比对数据。从比对结果可知，该萃取技术的准确度和精密度能达到传统萃取方法索氏提取。

表5 压力流体萃取和索氏提取条件对照表

提取条件	索氏提取	PFE
溶剂	正己烷: 丙酮(1:1)	正己烷: 丙酮(1:1)
温度	60℃	100℃
压力 psi	/	1500
提取时间	> 12h	12min
溶剂体积	150ml	15~20ml
样品量	20g	20g

表6 部分半挥发性有机物的加压流体萃取和索氏体取效果比对

化合物	索氏体取		加压流体萃取	
	REC% *	RSD%*	REC%	RSD%
α-六六六	79~105	18	90~102	8.8
γ-六六六	86~102	16	92~109	6.5
β-六六六	84~101	16	90~96	8.7
δ-六六六	86~99	16	95~102	7.1
七氯	90~102	10	92~98	9.8
艾氏剂	84~99	16	95~102	5.9
环氧七氯	94~105	15	98~102	8.1
γ-氯丹	88~98	12	96~102	7.1
α-硫丹	84~98	10	95~101	7.0
α-氯丹	90~95	13	98~105	7.2
狄氏剂	92~99	12	96~99	6.8
滴滴异	90~98	12	96~101	6.8
异狄氏剂	53~85	17	48~78	24
β-硫丹	92~102	7.5	94~105	9.5
4、4'-滴滴滴	92~98	6.5	96~102	11
异狄氏醛	70~95	8.8	98~110	13
硫丹硫酸酯	95~115	3.7	99~112	13
4、4'-滴滴涕	95~103	3.3	98~120	17
异狄氏酮	88~98	5.9	90~97	17
甲氧滴滴涕	94~102	4.3	97~105	3.0
萘	79~105	18	95~102	8.8
茚	86~102	16	95~109	6.5
二氢茚	84~101	16	90~96	8.7
芴	86~99	16	95~102	7.1
菲	90~102	10	92~98	9.8
蒽	84~99	16	95~102	5.9
荧蒽	94~105	15	98~102	8.1
芘	88~98	12	96~102	7.1
苯并(a)蒽	84~98	10	95~101	7.0
屈	90~95	13	98~105	7.2

苯并(b) 荧蒽	92~99	12	96~99	6.8
苯并(k) 荧蒽	90~98	12	96~101	6.8
苯并(a) 芘	83~95	17	88~108	24
茚并(123-cd) 芘	92~102	7.5	94~105	9.5
二苯并(ah) 蒽	92~98	6.5	96~102	11
苯并[ghi] 花	70~95	8.8	80~93	6
1,4-二氯苯	32~51	12	30~60	16
1,3-二氯苯	28~63	18	35~58	15
1,2-二氯苯	23~60	25	31~63	19
3-甲基-苯酚	45~70	20	50~71	19
硝基苯	54~75	15	64~90	16
2,4-二甲基苯酚	56~85	20	65~78	10

\*注: REC%回收率, RSD%相对标准偏差。添加浓度 0.5 $\mu$ g/mg. 基质

表7 压力流体萃取法回收率为索氏萃取（氯代杀虫剂为震荡萃取法）回收率的百分数的值（平行样品数 4~6）

序号	化合物	耕作土（20克）			平均回收率%	序号	化合物	耕作土（20克）			平均回收率%
		*低浓度	*中浓度	*高浓度				低浓度	中浓度	高浓度	
有机氯农药						有机磷农药					
1	$\alpha$ -六六六	105.0	98.5	103.6	102.4	22	伐灭磷	98.6	86.7	95.3	93.5
2	$\gamma$ -六六六	101.5	103.2	105.4	103.4	23	甲基对硫磷	94.8	97.5	98.7	97.0
3	$\beta$ -六六六	102.2	105.6	106.7	104.8	24	甲拌磷	99.5	87.9	98.2	95.2
4	$\delta$ -六六六	101.5	100.2	103.8	101.8	25	治螟磷	102.6	112.5	104.5	106.5
5	七氯	91.2	90.5	94.8	92.2	26	乐果	92.5	90.7	94.3	92.5
6	艾氏剂	96.5	85.7	93.5	91.9	27	乙拌磷	121.8	86.8	112.0	106.9
7	环氧七氯	100.3	102.8	93.5	98.9	28	速灭磷	92.5	87.9	90.7	90.4
8	$\gamma$ -氯丹	107.5	102.0	94.5	101.3	29	二嗪磷	97.6	98.5	104.2	100.1
9	$\alpha$ -硫丹	107.8	90.5	93.5	97.3	30	丙硫磷	97.8	95.8	105.8	99.8
10	$\alpha$ -氯丹	102.7	104.5	89.8	99.0	31	硫丙磷	97.5	96.6	102.5	98.9
11	狄氏剂	117.8	90.7	98.5	102.3	32	治线磷	95.4	98.7	87.2	93.8
12	4、4'-滴滴异	108.5	89.5	98.6	98.9	33	毒死蜱	97.0	90.2	100.2	95.8
13	异狄氏剂	98.5	99.2	97.5	98.4	34	皮蝇磷	96.4	94.3	13.5	68.1
14	$\beta$ -硫丹	109.2	95.5	105.5	103.4	氯代除草剂*					
15	4、4'-滴滴滴	101.5	108.5	105.5	105.2	35	2, 4-D	98.2	85.9	101.7	87.5
16	异狄氏剂醛	91.5	95.5	88.4	91.8	36	2,4-滴丁酸甲酯	92.1	93.7	93.3	93.7
17	硫丹硫酸酯	110.8	101.4	111.5	107.9	37	2,4,5-三氯苯氧乙酸	101.6	95.0	93.5	97.7
18	4、4'-滴滴涕	85.6	70.5	76.5	77.5	38	2,4,5-涕丙酸甲酯	94.4	98.3	96.6	92.8
19	异狄氏酮	99.5	94.7	112.5	102.2	多环芳烃类					
20	甲氧滴滴涕	84.5	79.6	89.5	84.5	39	萘	101.7	97.2	123.6	107.5
21	灭蚁灵	100.3	102.5	115.7	106.2	40	2-甲基萘	93.2	89.9	94.6	92.6



序号	化合物	耕作土 (20克)			平均回收率%	序号	化合物	耕作土 (20克)			平均回收率%
		*低浓度	*中浓度	*高浓度				低浓度	中浓度	高浓度	
41	萘烯	104.9	95.9	100.5	100.4	62	苯酚	93.3	78.7	135.9	102.6
42	萘	102.1	92.6	97.6	97.4	63	2-氯代苯酚	100.8	82.6	115.0	99.5
43	芴	85.2	94.9	89.2	89.8	64	2-甲基酚	98.9	82.1	119.7	100.2
44	菲	92.1	93.7	93.3	93.0	65	4-甲基酚	95.2	78.5	98.7	90.8
45	蒽	101.6	95.0	93.5	96.7	66	4-硝基苯酚	80.0	93.2	81.0	85
46	荧蒽	109.9	101.4	94.3	101.9	67	2-硝基苯酚	80.7	80.5	107.9	89.7
47	芘	106.5	105.8	107.6	106.6	68	2,4-二甲基苯酚	100.0	104.5	140.0	114.8
48	苯并(a)芘	107.9	105.5	80.8	98.1	69	4-氯-3-甲基苯酚	90.4	80.2	114.7	95.1
49	屈	100.0	108.5	100.2	102.9	70	2,4-二氯苯酚	88.9	87.8	111.4	96.0
50	苯并(a)蒽	98.1	107.0	98.4	101.2	71	2,4,6-三氯苯酚	94.6	90.0	112.0	98.9
51	苯并(b)荧蒽	106.6	109.9	75.6	97.4	72	2,4,5-三氯苯酚	84.4	91.9	109.6	95.3
52	苯并(k)荧蒽	102.4	105.2	88.4	98.7	73	五氯酚	68.2	85.9	107.7	87.3
53	茚并(1,2,3-cd)芘	95.1	105.7	93.8	98.2	74	4, 6-二硝基-2-甲酚	56.7	65.2	80.5	67.5
54	二苯并(a,h)蒽	85.0	102.6	82.0	89.9	75	2,4-二硝基苯酚	78.9	85.1	88.3	84.1
55	苯并(g,h,i)芘	98.0	0.0	81.2	89.6	76	硝基苯	104.8	82.4	106.6	97.9
多氯联苯						77	2,4-二硝基甲苯	73.9	91.9	100.2	88.7
56	PCB28	108.1	89.2	91.4	96.2	78	2,6-二硝基甲苯	83.1	90.6	91.6	88.4
57	PCB52	114.0	97.5	99.6	103.7	79	4-氯苯胺	100.0	150.2	162.4	137.5
58	PCB138	109.6	85.3	91.8	95.6	80	2-硝基苯胺	90.0	83.4	97.4	90.3
59	PCB101	90.5	87.0	86.7	88.1	81	3-硝基苯胺	224.0	115.6	97.6	106.6
60	PCB153	102.5	84.5	88.4	91.8	82	4-硝基苯胺	77.8	114.8	94.5	95.7
61	PCB180	104.5	101.8	80.6	95.6	83	六氯苯	95.4	91.7	92.3	93.1
其他半挥发性有机物						84	1,3-二氯苯	127.7	129.7	110.0	122.5

序号	化合物	耕作土 (20克)			平均回收率%	序号	化合物	耕作土 (20克)			平均回收率%
		*低浓度	*中浓度	*高浓度				低浓度	中浓度	高浓度	
85	1,2,4-三氯代苯	98.0	97.8	98.8	98.2	98	N-亚硝基二甲胺	82.6	96.7	93.8	91.0
86	1,4-二氯苯	127.9	127.0	110.5	121.8	99	N-亚硝基二正丙胺	103.0	79.1	107.7	96.6
87	1,2-二氯苯	116.8	115.8	101.3	111.3	100	异佛尔酮	100.0	86.4	98.2	94.9
88	呋唑	94.4	99.3	96.6	96.8	101	二苯并呋喃	89.5	91.7	109.3	96.8
89	六氯乙烷	97.1	125.1	111.0	111.1	102	丁基苄基邻苯二甲酸酯	97.8	90.5	93.5	93.9
90	双(2-氯乙氧基)甲烷	94.4	80.6	94.7	89.9	103	邻苯二甲酸二正辛酯	82.7	104.5	89.8	92.3
91	六氯丁二烯	101.1	98.7	102.2	100.7	104	双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	87.8	90.7	98.5	92.3
92	六氯环戊二烯	100.0	100.0	0.0	100.0	105	邻苯二甲酸二正丁酯	88.5	89.5	98.6	92.2
93	偶氮苯					106	邻苯二甲酸二乙酯	98.5	99.2	97.5	98.4
94	4-溴苯基苯醚	85.6	92.9	92.8	90.4	107	邻苯二甲酸二甲酯	107	96.5	115.5	106.3
95	双(2-氯乙基)醚	102.1	85.1	109.1	98.8	108	2-氯代萘	100.0	91.3	93.6	95.0
96	4-氯苯基苯醚	83.0	94.5	98.7	92.1						
97	双(2-氯异丙基)醚	109.4	71.5	108.0	96.3						

上述化合物的分析均采用 GC/MS, 低浓度: 加标量 2~5 $\mu\text{g}$ , 中浓度: 加标量 10 $\mu\text{g}$ , 高浓度: 加标量 20 $\mu\text{g}$ , 每类样品采用同样条件的全程序分析。有机磷加标 10 $\mu\text{g}$ 、20 $\mu\text{g}$  和 40 $\mu\text{g}$ 。

## 6 与开题报告的差异说明

本标准研究的主要技术内容和验证试验和开题报告中设想基本相同。研究编制方法文本、以试验室内研究为主，方法准确度和精密度以试验室内实际样品加标，并与经典萃取方法比较的方式。

## 7 对实施本标准的建议

使用本标准时一定严格按照仪器使用说明书。当使用该方法提取没有经过验证的目标物时，应先进行提取效果试验。

## 8 参考文献

- [1] U. S. EPA 3540C, SOXHLET EXTRACTION.
- [2] U. S. EPA 3545a, ASE EXTRACTION.
- [3] U. S. EPA 3630C, SILICA GEL CLEANUP.
- [4] 王玲玲等, ASE 提取土壤中有机氯农药的方法研究, 中国环境监测.2006 年, 22 (5) .
- [5] B. Debrunner, Analytische Chemie, 1996, 6, 305.
- [6] L. J. Fitzpatrick, etc, Journal of Chromatography A, 2000 年, 874, 257-264.
- [7] 叶明立等, 现代科学仪器, 2003 年, 1, 35~37.
- [8] 美国戴安公司中国应用研究和技术服务中心, 环境化学, 1995 年, 14(6), 556-557.
- [9] 张桃英, 农药科学与管理, 2004 年, 17(4), 7~9.