

# 土壤基质中 4 种典型化学毒剂的加速溶剂 萃取 - 气相色谱法检测

赵冲林, 陈志升, 徐士成, 魏崇禧

(防化研究院, 北京 102205)

**摘要:** 采用加速溶剂萃取法萃取土壤基质中的 4 种典型化学毒剂, 萃取液用气相色谱 - 火焰光度检测器分析。当土壤中 4 种化学毒剂含量均为 10 mg/kg 时, 用含 5% 三乙胺的二氯甲烷作萃取溶剂, 在加压 15 MPa, 室温下提取 7 min 的条件下, 沙林、梭曼、维埃克斯的回收率均超过 80%, 芥子气为 73%。方法对土壤中沙林、梭曼和维埃克斯的检出限分别为 1.8、1.4 和 70 ng/g (磷模式), 对芥子气的检出限为 500 ng/g (硫模式)。并与传统液 - 固萃取法进行了比较。

**关键词:** 加速溶剂萃取法; 液 - 固萃取法; 化学毒剂; 气相色谱法; 土壤

**中图分类号:** O657.71; E929.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2008)11 - 1237 - 04

## Determination of Chemical Warfare Agents in Soil by Accelerated Solvent Extraction - Gas Chromatography

ZHAO Chong-lin, CHEN Zhi-sheng, XU Shi-cheng, WEI Chong-xi

(The Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

**Abstract:** A rapid and effective method for determination of 4 chemical warfare agents (CWAs) in soil has been developed by using accelerated solvent extraction (ASE) - gas chromatography (GC) coupled with dual sulfur and phosphorous mode flame photometric detector (FPD-P/S). Soil samples were extracted with ASE by using mixed solution of triethylamine and dichloromethane (5/95, by volume) as solvent and extraction pressure of 15 MPa at room temperature for 7 min. Isopropyl methyl phosphonofluoridate (GB), pinacolyl methyl phosphonofluoridate (GD), and O-ethyl S-2-diisopropylaminoethyl methyl phosphonothioate (VX) were analyzed by GC with flame photometric detector in phosphorous mode, and dichloroethyl sulfide (HD) was analyzed in sulfur mode. The recoveries of CWAs from the spiked soil sample were range of 73% - 88%. The detection limits of GB, GD, VX and HD were 1.8, 1.4, 70 and 500 ng/g, respectively. The result obtained showed that this method was obviously better than the traditional liquid - solid extraction (LSE) method in the aspects of recoveries, sensitivity, consume solvent and consume time.

**Key words:** accelerated solvent extraction; liquid - solid extraction; chemical warfare agents; gas chromatography; soil

化学毒剂由于具有速杀性及大规模的杀伤性, 且比较容易合成, 已成为恐怖分子实施恐怖袭击的重要工具, 如 1995 年东京地铁沙林事件。对疑似使用过化学毒剂的现场进行快速取样分析, 并进行准确定性和定量, 可为采取正确的救护和洗消措施提供可靠的依据。因此, 将对执行人员密集区安保 (如奥运安保、重大节日庆典安保等)、化学武器核查、遗弃化学武器处理等任务, 起到非常重要的作用。

固体基质是现场能取到的最常见基质, 针对 GC 分析方法的样品前处理主要是液 - 固萃取, 常用的有机机械振荡萃取、超声萃取、微波萃取和超临界流体萃取。但这些方法往往需要静置、离心和过滤等繁琐过程; 溶剂消耗多, 会造成目标化合物的稀释, 不仅耗时长, 而且危害实验人员健康。加速溶剂萃取法 (ASE) 是近几年发展起来的新型液 - 固萃取方法。样品置于密封容器中, 加压、加热, 迫使溶剂进入常压下无法接触到的基质内部, 大大提高萃取效率; 具有萃取溶剂用量少, 速度快, 全自动等优点<sup>[1]</sup>, 因此, 该技术已经被美国国家环保局批准为溶剂萃取的标准方法<sup>[2]</sup>。在应用上, 该技术已

收稿日期: 2008 - 04 - 17; 修回日期: 2008 - 05 - 28

第一作者: 赵冲林 (1978 - ), 男, 云南师宗人, 助理研究员, 博士研究生, Tel: 010 - 66758068, E - mail: zhaochonglin@yahoo.com.cn

被大量用于环境分析和农药残留检测<sup>[3-8]</sup>。

本实验采用加速溶剂萃取法萃取土壤中 4 种最典型的化学毒剂，萃取液用气相色谱测定，并与传统的液-固振荡萃取法 (LSE) 进行了比较。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

ASE-300 型加速溶剂萃取仪 (美国戴安公司)，配 12 个 34 mL 和 66 mL 萃取池；气相色谱仪 (美国 Thermo 公司，Trace GC)，配硫磷双通道火焰光度检测器 (FPD-P/S)，色谱柱为石英毛细管柱 (J & W DB-5MS 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m)；HY-4 型调速振荡器。

4 种实验室合成毒剂：甲氟磷酸异丙酯 (GB，俗称沙林)、甲氟磷酸片呐基酯 (GD，俗称梭曼)、双 (2 氯乙基) 硫醚 (HD，俗称芥子气) 和甲基硫代膦酸乙基-S-2-二异丙氨基乙酯 (VX，俗称微埃克斯)，经核磁共振 (NMR) 分析，纯度均在 93% 以上。重蒸二氯甲烷 (分析纯，北京化工厂)，三乙胺 (美国 Supelco 公司)，无水硫酸钠 (分析纯)。

土壤采自北京地区耕地用土，研磨过筛，室温晾干，失水 3.92%；根据需要，将上述土壤配制成一定染毒浓度的土壤样品。

### 1.2 实验方法

1.2.1 加速溶剂萃取法 准确称取 20.0 g 土壤样品，装入 34 mL 的萃取池中，萃取溶剂为二氯甲烷或含 5% (体积分数，下同) 三乙胺的二氯甲烷，萃取温度 25  $^{\circ}$ C，萃取压力为 15 MPa，静态提取 7 min，氮气吹扫收集全部萃取液，加无水硫酸钠干燥，样品浓度较低时需用  $N_2$  气吹浓缩，萃取液或浓缩液供 GC/FPD 分析。

1.2.2 液-固振荡萃取法 准确称取 20.0 g 土壤样品，装入 100 mL 螺口样品瓶中，加入 20 mL 二氯甲烷或者含 5% 三乙胺的二氯甲烷振荡萃取 30 min，静置，过滤，加无水硫酸钠干燥，样品浓度较低时需用  $N_2$  气吹浓缩，萃取液或浓缩液供 GC/FPD 分析。

1.2.3 色谱条件 载气为氦气，恒流模式，流量 1.7 mL/min；气化室温度：250  $^{\circ}$ C；升温程序：50 (1 min)，以 10  $^{\circ}$ C/min 升至 250  $^{\circ}$ C，保持 3 min；检测器基座温度 250  $^{\circ}$ C；不分流进样，进样量为 1  $\mu$ L。

1.2.4 定性与定量方法 以色谱保留时间定性。4 种化合物在上述色谱条件下的色谱行为见图 1，GB、GD、VX 及 HD 的保留时间分别为 3.86、6.86、15.40 和 8.82 min。

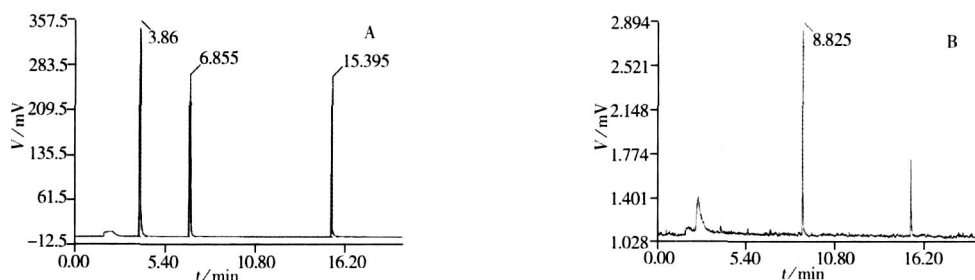


图 1 4 种毒剂的色谱行为  
Fig. 1 Gas chromatograms of GB, GD, VX and HD  
A. phosphorous mode; B. sulfur mode

以峰面积大小定量 (外标法)。分别将 4 种毒剂母液配制成质量浓度为 0.5、1.0、5.0、10.0、15.0 和 20 mg/L 的混合标准溶液。在 “1.2.3” 色谱条件下进样分析，分别以峰面积为纵坐标，毒剂标准液的质量浓度为横坐标，其中 HD 分别取峰面积和质量浓度的对数作图，绘制外标法工作曲线，4 种毒剂的相关系数均在 0.995 9 以上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物在土壤基质中的稳定性

由于实验所选 4 种毒剂均易降解<sup>[8]</sup>, 研究它们在土壤中的稳定性对后期研究工作尤为重要。准确称取 5 份土壤, 每份 20.0 g, 加入 0.05 mL 质量浓度为 400 mg/L 的 GB、GD、VX 和 HD 混合标准溶液, 充分摇匀, 配成 1  $\mu\text{g/g}$  的染毒土样, 在室温下分别放置 0.5 h、2 h、8 h、1 d 和 2 d。然后用“1.2.2”方法萃取, 计算回收率, 结果见表 1。

实验未检测到 VX, 通过进一步实验也未检测到其降解产物, 说明其渗透性和被吸附性较强, 用二氯甲烷萃取时回收率很低。本方法配制的土壤样品要在 2 h 内尽快萃取, 否则大部分降解, 对萃取方法和效率的研究就毫无意义。

### 2.2 加速溶剂萃取法的实验条件优化

ASE-300 的固定萃取压力为 15 MPa; 静态萃取时间一般为 5~7 min, 萃取体系就基本达到平衡<sup>[11]</sup>, 本研究萃取时间定为 7 min; 循环次数过多会造成溶剂的稀释, 且费时, 故将循环次数设为 1, 主要考察萃取溶剂和萃取温度对化合物回收率的影响。

**2.2.1 萃取溶剂的影响** 实验用二氯甲烷和含有 5% 三乙胺的二氯甲烷混合溶剂作萃取剂, 对土壤样品进行了萃取研究, 实验方法同“1.2.1”, 各化合物的土壤样品含量为 10  $\mu\text{g/g}$ , 结果见图 2。从图中可以看出, 虽然加速溶剂萃取法能使溶剂进入常压下无法接触到的基质内部, 大大提高萃取效率, 但是仅用二氯甲烷萃取溶剂对 VX 的萃取并不理想, 改用含有 5% 三乙胺的二氯甲烷混合溶剂后, VX 的回收率提高到 80%, 其他 3 个毒剂的回收率变化不大。考虑到毒剂在碱性条件下容易降解, 三乙胺属于弱碱性物质, 因此, 实验还研究了含 5% 三乙胺的二氯甲烷萃取液中, 化合物的储存稳定性。结果表明 4 种毒剂在 24 h 内基本没有降解。实验选用含 5% 三乙胺的二氯甲烷混合溶剂作萃取剂。

**2.2.2 萃取温度的影响** 加速溶剂萃取法可对萃取溶剂加热一定温度。理论上, 升高温度可以增加待测物的溶解度, 增加扩散速率, 降低溶质与基质活性点位间的相互作用、溶剂的粘度、以及溶剂与基质间的表面张力等, 从而提高萃取效率。但本研究所选化合物在高温下容易分解, 因此, 试验了在室温 (22)、40 和 80 时, 加速溶剂萃取法对化合物的回收率, 方法同“1.2.1”。结果见图 3, 可以看出, 加温使 GB 的回收率呈微降趋势, HD 呈速降趋势, GD 和 VX 呈先微升后又微降趋势, 对回收率影响不大。HD 的回收率降低, 检测到部分降解产物。综合考虑, 最佳萃取温度为室温 22。

### 2.3 加速溶剂萃取法与液-固振荡萃取法比较

平行配制 6 份土壤样品, 每个样品 10 g, 4 种毒剂的含量均为 10  $\mu\text{g/g}$ , 其中 3 份用加速溶剂萃取法萃取, 方法同“1.2.1”, 另外 3 份用液-固振荡萃

表 1 4 种毒剂在土壤中的稳定性 ( $n=3$ )

Table 1 The stability of chemical warfare agents in the soil ( $n=3$ )

CWAs	Recovery $R/\%$ *				
	0.5 h	2 h	8 h	1 d	2 d
GB	40	37	0	0	0
GD	69	61	8	5	<1
VX	0	0	0	0	0
HD	56	33	0	0	0

\* recoveries of CWAs from soil after placed for a period of time (毒剂在土壤中放置一段时间后的回收率)

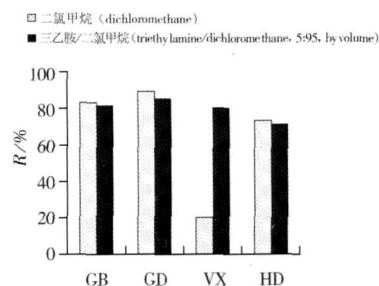


图 2 萃取溶剂对土壤中毒剂回收率的影响  
Fig. 2 The effect of extraction solvent on the recoveries of CWAs using accelerated solvent extraction (ASE)

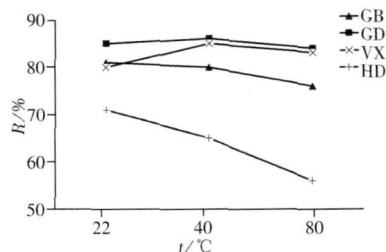


图 3 萃取温度对化合物回收率的影响  
Fig. 3 Effect of temperature on the recoveries of CWAs

取法萃取,方法同“1.2.2”。分别计算 4 种毒剂的平均回收率。结果表明:用加速溶剂萃取法萃取,10 g 土壤样品所耗溶剂仅为 8~10 mL,耗时 7 min;液-固振荡萃取法则需要溶剂近 20 mL,耗时 45 min;将二者的回收率进行比较,见图 4。从图 4 可以看出,用加速溶剂萃取法能明显改善化合物的回收率,其值由传统液-固萃取的 40%~77% 提高到 73%~88%。

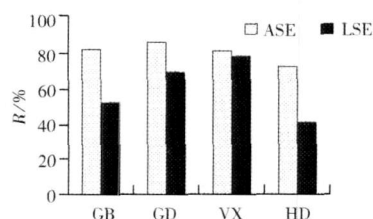


图 4 加速溶剂萃取法与液-固振荡萃取法对化合物回收率的比较

Fig.4 Comparison of recoveries of CWA s using accelerated solvent extraction (ASE) and liquid - solid extraction (LSE)

## 2.4 加速溶剂萃取法的精密度与检出限

在优化实验条件下进行了加速溶剂萃取法的精密度和检出限实验,结果见表 2。

表 2 加速溶剂萃取法对土壤中毒剂回收率的精密度及方法的检出限 ( $n=6$ )

Table 2 Recovery precision and detection limit of chemical warfare agents from soil using ASE ( $n=6$ )

CWA s	Added $w_A / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Average found $w_F / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Average recoveries $R / \%$	RSD $s_r / \%$	Detection limit $w / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$
GB	10	8.1	81	6.6	1.8
GD	10	8.8	88	5.5	1.4
VX	10	8.0	80	7.6	70
HD	10	7.3	73	6.4	500

### 参考文献:

- [1] 牟世芬. 加速溶剂萃取的原理及应用 [J]. 环境化学, 2001, 20(3): 299 - 300.
- [2] EPA Method 3545, 1995. Accelerated Solvent Extraction, TestMethods for Evaluating Solid Waste, EPA SW - 846, US GPO Washington, DC, 3rd ed, Update, July 1995.
- [3] RICHTER B E, EZZEL J L. Extraction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from environmental samples using accelerated solvent extraction (ASE) [J]. Chemosphere, 1997, 34(5): 975 - 987.
- [4] ADOU K, BONTOYAN W, SWEENY P J. Multiresidue method for the analysis of pesticide residue in fruits and vegetables by ASE [J]. J Agric Food Chem, 2001, (49): 4153 - 4160.
- [5] 李翔, 刘汉霞, 李礼, 等. 加速溶剂萃取 - HPLC净化 - 高分辨气相色谱 - 高分辨质谱 (HRGC - HRMS) 定量测定鱼组织中二噁英类多氯联苯 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(增刊): 269 - 271.
- [6] 朱晓兰, 蔡继宝, 杨俊. 加速溶剂萃取 - 气相色谱法测定土壤中的有机磷农药残留 [J]. 分析化学, 2005, (6): 821 - 824.
- [7] 李庆玲, 徐晓琴, 黎先春, 等. 加速溶剂萃取 - 气相色谱 - 质谱测定海洋沉积物中的痕量多环芳烃 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(5): 33 - 37.
- [8] 曾雪灵, 叶明立, 陈永欣, 等. 加速溶剂萃取 - 离子色谱法测定肉制品中的硝酸根及亚硝酸根 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(3): 92 - 94.