

微波萃取-气相色谱法测定土壤中9种有机氯农药

马健生, 王娜, 迟广成, 王鑫, 胡建飞 (中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁沈阳 110032)

摘要 [目的]建立测定土壤中9种有机氯农药的微波萃取-气相色谱法,为有机氯农药检测提供参考。[方法]微波萃取-氟罗里硅土固相小柱净化同时提取土壤中9种有机氯农药污染物,利用气相色谱电子捕获检测器(ECD)检测样品。[结果]9种有机氯污染物平均回收率为78.9%~114.1%;方法检出限为0.27~0.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$,精密度(RSD)为2.48%~4.75%。[结论]利用微波法提取不仅可节省时间、提高效率,而且能获得较高的回收率。

关键词 微波萃取;有机氯;固相萃取

中图分类号 S158.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)36-029-02

GC Determination of Nine Organochlorine Pesticides in Soil by Microwave Extraction

MA Jian-sheng, WANG Na, CHI Guang-cheng et al (Shenyang Institute of Geology and Minerals, China Geological Survey, Shenyang, Liaoning 110032)

Abstract [Objective] To establish a method for determining nine organochlorine pesticides in soil by microwave extraction-GC. [Method] We used microwave extraction and solid phase extraction column to extract nine kinds of OCPs pollutants from soil, and determined samples by gas chromatography with ECD detector. [Result] The recoveries of nine OCPs ranged from 78.9% to 114.1%; the detection limit of the method OCPs ranged from 0.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 0.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$; the relative standard deviation of OCPs ranged from 2.48% to 4.75%. [Conclusion] Using microwave extraction not only can save time and improve efficiency, but also can obtain higher recovery.

Key words Microwave extraction; Organochlorine; Solid phase extraction

有机氯农药作为一种有效的杀虫剂,曾长期使用于我国的农业生产中,其中又以六六六和滴滴涕使用最早也最广泛^[1],我国在20世纪80年代开始逐步禁止使用该类农药,然而该类农药具有很强的脂溶性和难降解性^[2],能够在生物体内富集,最终通过食物链进入人体。该类有机污染物已被确认为具有“三致效应”的持久性污染物^[3],对人类健康具有极大的危害。

土壤中有机氯含量的检测一般选用气相色谱配ECD检测^[4-5],然而在前处理过程中所选用的提取方法不同,目前主要应用的有索氏提取法、超声波提取法、加速溶剂萃取法等^[6-9]。索氏提取法是经典方法,优点是操作方便、方法稳定重现性好,缺点是耗时长、效率低,并且需要使用大量有机提取试剂;超声波法的优点是效率较高,缺点是超声波产生能量不易控制,温度会随着超声时间的延长而升高,并且该法同样需要相对较多的提取试剂;加速溶剂萃取法是近年来发展很快的一种对固体样品进行目标物提取的前处理方法,优点是效率高、整个前处理过程可控、提取所需溶剂量相对较小,缺点是萃取池组装部件繁多,清洗麻烦。微波提取法是近年来逐渐被人们认可的一种高效前处理方法,该法不仅提取效率高而且使用提取试剂少,并且整个萃取过程温度可控,完全可根据不同基体选用不同的升温步骤及时间。鉴于此,笔者选择微波提取法结合固相萃取净化法提取了土壤中9种常见有机氯农药,并利用气相色谱ECD检测器进行了检测,旨在为有机氯含量测定方法研究提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料 日本岛津GC2010气相色谱仪,配ECD检测器;CLPⅡ型毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm);微波萃取仪

MARS 6;固相萃取小柱(proelut florisil 1 000 mg/6ml)及净化装置(SUPELCO VISIPREP™DL);旋转蒸发仪(RE-52AA型,上海亚荣生化仪器厂)。正己烷(JT Baker,农残级)、丙酮(禹王,色谱纯)。8种有机氯标准溶液(美国ChemService公司)100 $\mu\text{g}/\text{ml}$;有机氯替代物:2,4,5,6-四氯间二甲苯,二丁基氯菊酸酯混标溶液(美国RTX公司)2 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$;六氯苯单标固体(美国ChemService公司)。

1.2 方法

1.2.1 气相色谱条件。进样口温度为220 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样,压力为55.8 kPa,柱流速为1.27 ml/min,线速度为26.8 cm/s。升温程序:120 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,然后以9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到300 $^{\circ}\text{C}$ 保持4 min,ECD检测器温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 标准曲线的绘制。先将六氯苯单标与8种有机氯混标混合配制成浓度为1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的9种有机氯混标储备液,然后再将储备液稀释成浓度为1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作液,按照“1.2.1”条件上机检测。以浓度(X)为横坐标,以峰面积(Y)为纵坐标绘制标准工作曲线。

1.2.3 前处理条件优化试验。提取方法选择微波萃取法,首先称取5.0 g经过灼烧的石英砂,倒入微波仪萃取管中,然后加入9种有机氯混标和标准溶液10.0 ng、有机氯替代物20.0 ng,倒入配制好的提取溶剂进行提取,将微波萃取后的样品溶液经过旋转蒸发仪浓缩至小体积(约2 ml左右)后加入到预先淋洗好的固相萃取小柱上,经固相萃取洗脱收集在10 ml玻璃离心试管中,然后用氮吹仪将样品溶液浓缩定容至1 ml,移取至样品小瓶中待上机检测。选择4因素3水平进行正交试验,正交试验因素及水平见表1。

1.2.4 实际样品分析。选取实际土壤样品3个,自然风干后,研磨过60目筛,称取5.0 g,按照“1.2.3”所确定的前处理条件进行提取及净化,供GC分析。

作者简介 马健生(1983-),男,吉林吉林人,工程师,硕士,从事有机地球化学研究。

收稿日期 2015-11-26

2 结果与分析

2.1 线性关系 由表2可知,9种有机氯农药的线性关系良好。

表1 前处理条件正交试验设计

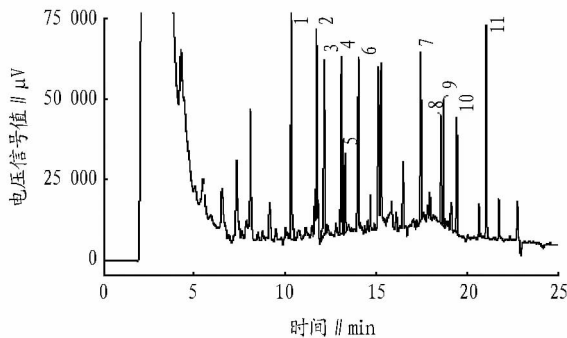
试验次数	微波提取温度/℃	萃取剂选择	萃取时间/min	微波功率/W	平均回收率/%
1	65	丙酮-二氯甲烷	30	500	79.7
2	65	正己烷-丙酮	20	800	86.8
3	65	正己烷-二氯甲烷	40	1 300	85.3
4	70	丙酮-二氯甲烷	20	1 300	79.4
5	70	正己烷-丙酮	40	500	89.5
6	70	正己烷-二氯甲烷	30	800	88.2
7	75	丙酮-二氯甲烷	40	800	82.1
8	75	正己烷-丙酮	20	1 300	87.3
9	75	正己烷-二氯甲烷	30	500	84.2

表2 线性回归方程及相关系数

序号	化合物	线性回归方程	相关系数
1	HBC	$Y=17\ 301.1X+30\ 397.1$	0.999 5
2	α -BHC	$Y=15\ 053.1X+12\ 318.8$	0.999 8
3	γ -BHC	$Y=13\ 364.9X+14\ 930.8$	0.999 7
4	β -BHC	$Y=7\ 435.15X+13\ 908.2$	0.999 4
5	δ -BHC	$Y=11\ 569.5X+9\ 587.91$	0.999 8
6	DDE	$Y=13\ 982.9X+11\ 814.9$	0.999 8
7	O,P'-DDT	$Y=6\ 684.2X+10\ 472.8$	0.999 6
8	DDD	$Y=8\ 519.26X+11\ 004.2$	0.999 7
9	P,P'-DDT	$Y=7\ 245.66X+7\ 309.28$	0.999 8

2.2 前处理方法的选择 通过正交试验,根据有机氯各物质总平均回收率得出影响因子由高到低依次为时间、温度、提取剂、功率(表1)。综合考虑,选择提取温度为70℃,提取时间为30 min,提取剂丙酮-正己烷比例为1:1,功率为1 300 W。在上述条件下,9种有机氯农药的平均回收率为89.3%。

2.3 色谱行为 将浓缩净化后的样品利用气相色谱ECD检测器检测有机氯类污染物,9种有机氯农药和2种替代物的色谱峰分离良好(图1)。



注:1.2,4,5,6-四氯间二甲苯;2.六氯苯;3. α -BHC;4. γ -BHC;5. β -BHC;6. δ -BHC;7. DDE;8. O,P'-DDT;9. DDD;10. P,P'-DDT;11. 二丁基氯菊酯。

图1 9种有机氯色谱峰分离图谱

2.4 方法学考察

2.4.1 方法检出限。按照“1.2.3”所确定的前处理方法同

时做样7个,每个样品添加标准量为10.0 ng,测得9种有机氯农药检出限(3S/N)在0.27~0.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

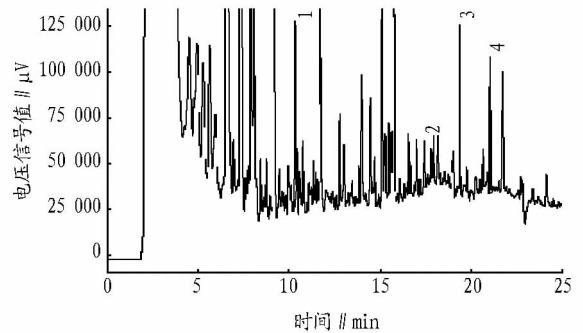
2.4.2 精密度。对有机氯空白加标样品平行测定10次,测得相对标准偏差在2.48%~4.75%。

2.4.3 回收率。以样品为本底添加有机氯混合标准物质10.0 ng,替代物20.0 ng,各物质平均回收率在78.9%~114.1%。

2.5 实际样品分析 由表3可知,样品1中检出P,P'-DDE 5.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、O,P'-DDT 11.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、P,P'-DDT 22.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$,样品2中检出P,P'-DDE 7.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、P,P'-DDT 4.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$,样品3中仅检出 β -BHC 3.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。1号样品的有机氯色谱峰分离图谱见图2。

表3 实际样品检测结果

样品	β -BHC	P,P'-DDE	P,P'-DDD	O,P'-DDT	P,P'-DDT
样品1	-	5.84	-	11.98	22.53
样品2	-	7.32	-	-	4.96
样品3	3.90	-	-	-	-



注:1.2,4,5,6-四氯间二甲苯;2. DDE;3. O,P'-DDT;4. P,P'-DDT。

图2 1号样品有机氯色谱峰分离图谱

3 结论与讨论

采用气相色谱法测定试验土壤中9种有机氯农药,结果表明方法的平均回收率为78.9%~114.1%,表明该方法提取效率较高,适用于提取及净化土壤中有机氯类污染物。

相比于其他方法如索氏提取法、超声波法、加速溶剂萃取法,采用微波法大大减少了有机提取试剂的使用,不仅节省成本,而且减少了对环境的污染,同时采用微波提取法还能大幅度缩短提取时间,提高效率。目前,利用微波法消解生物样品的研究较多,使用也较普遍,利用微波法萃取固体或液体中有机污染物是近年来研究较多的一种前处理方法,微波萃取法可根据不同目标提取物采用不同的提取试剂,设定不同的升温程序将目标物提取出来,因此,采用微波法提取目标物应用前景广阔。

参考文献

- [1] 迭庆杞,聂志强,黄启飞,等.珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征[J].农业环境科学学报,2014,33(2):298-304.
- [2] 邵超,张坤峰,周天健,等.丹江口水库库边降雨径流中有机氯农药赋存及风险评估[J].中国环境科学,2012,32(6):1046-1053.

(下转第32页)

阴凉、干燥、通风、无特殊气味和灰尘污染的室内风干。在土壤半干时,将土样捏碎,以免完全干后结成硬块,难以磨细,并且要剔除枯枝落叶、根茎、动物残体等杂物,摊成薄层,经常翻动,加速干燥,过200目筛后备用。

铅火焰原子吸收法仪器条件为:波长283.3 nm,狭缝宽度0.7 nm,等电流10 mA,信号类型AA-BG,助燃气(空气)流量17.0 L/min,燃气(乙炔)流量4.0 L/min。

1.2 标准曲线的绘制 用浓度0.5%硝酸溶液对铅标准储备液1 000 mg/L进行逐级稀释,配制铅的标准溶液,绘制铅的标准曲线。

1.3 试验方法 准确称取过200目筛的土壤样品0.3 g(精确至0.000 1 g)于聚四氟乙烯消解管中,向1 ml水润湿样品中加入10 ml盐酸,100℃加热30 min,冷却,然后依次加入5 ml硝酸,5 ml氢氟酸,2 ml高氯酸;全自动消解仪程序设置为:100℃消解30 min,升温至160℃,消解60 min,升温至180℃进行赶酸至剩余约1 ml,冷却至室温后用去离子水定容至25 ml,混匀,备测;若在消解过程中出现样品未完全消解,则可视情况加入适量硝酸、氢氟酸、高氯酸,继续加热消解直至样品完全消解,最终呈现黄色或淡黄色液体。

试剂空白、系列标准溶液、处理后的样品溶液均经MIBK萃取、静置分层,取上清液进行测定。

2 结果与分析

2.1 称样量的选择 由图1可知,若称样量太少,则有利于样品的消解,减少试剂使用量,但可能会导致测定结果数据误差增大;若称样量太大,则增加了试剂使用量,消解时间长,费时费力,易造成消解不完全,数据偏低。因此,选择合适的称样量,不仅有利于样品的消解,而且有利于减少对环境的污染。当样品量为0.3~0.4 g时,样品回收率较好。

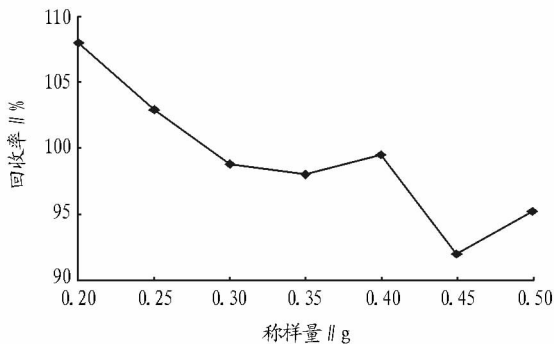


图1 称样量试验结果

2.2 消化液的选择 按试验方法要求,称取样品0.3~0.4 g,加入不同量的盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸,对样品进行消

解。结果表明,当加入盐酸10 ml、硝酸5 ml、氢氟酸10 ml、高氯酸2 ml时,样品消耗时较短,测定结果较稳定,回收率较好。

2.3 仪器条件的优化 经反复试验,当仪器条件为使用波长283.3 nm,狭缝宽度0.7 nm,助燃气(空气)17 ml/min,燃气(乙炔)3.2 ml/min时,灵敏度较高,燃烧器上无明显积碳现象,且数据稳定,重现性较好。

2.4 标准曲线的绘制 在最佳仪器工作条件下绘制铅标准溶液的标准曲线,铅标准溶液的标准曲线回归方程为: $y = 0.006 3x + 0.005 2$,线性相关系数(r)为0.999 8。

2.5 加标回收试验 为考察方法的可靠性,向已知含量的样品中加入一定量的标准溶液,开展加标回收试验。经多次反复试验,加标回收率在98.10%~103.25%之间,相对标准偏差在0.35%~325%之间,结果较理想,表明该方法具有良好的准确度和精密性。

2.6 线性范围与检出限 在最佳仪器工作条件下,按试验方法测定铅标准溶液系列。结果表明,当线性范围在0.2~2.0 mg/L时线性回归方程较好,相关系数在0.999 0~0.999 8之间;同时,测定试剂空白溶液11次,以3倍标准偏差计算该方法的检出限,检出限为0.002 mg/L。

3 结论

该研究建立了全自动石墨加热消解-FAAS法测定土壤中铅含量的方法,并且优化了称样量、消解液用量、消解时间、仪器方法等最佳条件。结果表明,用盐酸10 ml、硝酸5 ml、氢氟酸10 ml、高氯酸2 ml能在较短时间内将0.3~0.4 g样品消解完全;当仪器条件为波长283.3 nm,狭缝宽度0.7 nm,助燃气(空气)17 ml/min,燃气(乙炔)3.2 ml/min时,线性回归方程较好,相关系数为0.999 8,加标回收率在98.10%~103.25%之间,相对标准偏差在0.35%~325%之间。该方法具有检出限低、检测周期短,精密度良好等优点。

参考文献

- [1] COOPER R L. Development of short-statured soybean cultivars[J]. Crop science, 1981, 21: 127-131.
- [2] 王士贺,王忠伟. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅、镉含量[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(1): 30-31, 36.
- [3] 魏向利,雷用东,马小宁,等. 微波消解-AAS法测定土壤中铅镉元素的研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(11): 3243-3244, 3247.
- [4] 贺东霞. 不同消解方法对食品样品中Pb、Cd等重金属测定的影响[J]. 河南预防医学杂志, 2010, 21(5): 334-335, 337.
- [5] 中国环境监测总站. 土壤质量铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法: GB/T 17140-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [6] 刘静,王利红,王霞,等. 全自动消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中Pb和Cd[J]. 山东科学, 2013, 26(5): 14-17, 28.
- [7] 范新峰,张飞,刘海霞. 重金属检测方法研究进展[J]. 环境与发展, 2014, 26(3): 68-71.

(上接第30页)

- [3] 黎冰,解启来,廖天钟,等. 扎龙湿地表层沉积物有机氯农药的污染特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(2): 347-353.
- [4] 班睿,李玉美,黄荣茂. 气相色谱法测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯农药残留的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(4): 1410-1411, 1415.
- [5] 马健生,胡璟珂,沈加林. 长江入海口浅层沉积物中典型有机氯农药分布特征[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 606-610.
- [6] 桂建业,魏福祥,齐继祥,等. 加速溶剂萃取-在线衍生-气相色谱-

质谱法同时分析土壤中有机氯农药和酸性除草剂[J]. 分析化学, 2011, 39(12): 1877-1881.

- [7] 张建平. 超声波溶剂提取-气相色谱法测定烟草及烟草制品中19种有机氯农药残留[J]. 分析科学学报, 2012, 28(3): 377-380.
- [8] 马健生,王鑫,王海娇,等. 气相色谱法测定土壤中21种有机氯农药和4种有机磷农药[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(6): 740-744.
- [9] 李薇,雷雨萍,徐照丽,等. 玉溪烟叶有机氯拟除虫菊酯类杀虫剂农药残留分析[J]. 西南农业学报, 2012, 25(1): 173-178.