

气相色谱法测定土壤中37种有机磷农药残留

朱小梅,张宗祥,王玉祥

(江苏省泰州环境监测中心,江苏 泰州 225300)

摘要:采用气相色谱法测定土壤中37种有机磷农药,当取样量为10 g时,37种有机磷农药方法检出限为0.002~0.015 mg/kg,测定下限为0.008~0.060 mg/kg。低含量加标样品中有机磷农药的加标回收率为72.8%~104%,相对标准偏差为4.2%~13.8%;中含量加标样品中有机磷农药的加标回收率为71.5%~101%,相对标准偏差为4.3%~13.5%;高含量加标样品中有机磷农药的加标回收率为74.6%~109%,相对标准偏差为6.8%~14.6%。该方法灵敏度高、分离效果好、重现性好,能够满足土壤中37种有机磷农药残留检测的要求。

关键词:气相色谱法;土壤;有机磷农药;索氏提取;净化

中图分类号:X833;O657.7⁺¹

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)06-0024-04

Detection of 37 Kinds of Organophosphorus Pesticides Residues in Soils by Gas Chromatography

ZHU Xiao-mei, ZHANG Zong-xiang, WANG Yu-xiang

(Jiangsu Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: Organophosphorus pesticides in soils were detected by gas chromatography. When the sample quantity was 10 g, the detection limits of organophosphorus pesticides were within the range of 0.002 to 0.015 mg/kg, the lower detection limits of organophosphorus pesticides were within the range of 0.008 to 0.060 mg/kg. The recoveries of low concentration sample of organophosphorus pesticides ranged from 72.8% to 104%, the relative standard deviations were in the range of 4.2% to 13.8%. The recoveries of medium concentration samples of organophosphorus pesticides were in the range of 71.5% to 101%, the relative standard deviations were between the range of 4.3% to 13.5%. The recoveries of high concentration samples of organophosphorus pesticides were in the range of 74.6% to 109%, the relative standard deviations were in the range of 6.8% to 14.6%. The method shows high sensitivity, good separation effect and good reproducibility, it satisfies the requirement of detecting 37 organophosphorus pesticide residues in soil.

Key words: Gas chromatography; Soil; Organophosphorus pesticides; Soxhlet extraction; Cleanup

有机磷农药是农药中极为重要的一类化合物,广泛作用于防治农作物病虫害,其品种繁多、高效广谱、易分解,多为磷酸酯类或硫代磷酸酯类化合物^[1],对生物体具有一定的毒性,对人、畜毒性较大,因此环境中有机磷农药的污染和危害已日益引起人们的广泛关注。有机磷农药的测定可采用气相色谱-火焰光度法、气相色谱-氮磷法和气相色谱-质谱法等^[2-3],土壤样品的前处理方法主要有索氏提取、自动索氏提取、加速溶剂提取、超声提取等^[4-5]。由于土壤有机物成分复杂,在提取过程中,除了有机磷农药,其他有机污染物也会被提取

出来,因此需要在分析前对样品进行净化从而消除干扰,常用的净化方法有柱层析法、固相小柱法和凝胶色谱法等^[6]。商品化的固相净化柱使用简便、性能稳定、结果重现性好,是土壤有机磷分析中较为普遍的净化方法^[7]。目前常用的净化小柱有硅胶小柱、弗罗里硅土小柱、C18柱、Al₂O₃柱等。

现采用索氏提取、硅胶小柱净化、气相色谱法测定土壤中37种有机磷农药,主要包括敌敌畏、甲胺磷、速灭磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、治螟磷、特丁硫磷、二嗪磷、异稻瘟净、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷等常见的有机磷农药。

收稿日期:2019-04-24;修订日期:2019-05-30

作者简介:朱小梅(1987-),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent 7890 A 气相色谱仪, 配有火焰光度检测器(美国安捷伦公司); ASE 350 加速溶剂萃取仪(美国戴安公司); LANYI-650 Y 超声波提取仪(上海兰仪实业有限公司); GPC ULTRA 10836 凝胶渗透色谱仪(德国 LCtech 公司); Hei-VAP 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); DC-12 氮吹浓缩仪(上海安谱实验科技股份有限公司)。DB-1701 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 内涂 14% 氰丙基-苯基甲基聚硅氧烷), DB-5 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 内涂 5% 苯基聚硅氧烷), 硅胶小柱(1 g/6 mL), 均购自美国安捷伦公司。

试剂: 二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯(均为农残级, 上海安谱实验科技股份有限公司); 无水硫酸钠(分析纯, 泰州市恒泰玻化有限公司); 37 种有机磷混合标准溶液(定制, $\rho = 1\ 000\ \text{mg/L}$, 溶剂为正己烷, 美国 Accstandard 公司)。

1.2 试剂配制

37 种有机磷混合标准使用液的配制: 量取适量的有机磷混合标准溶液, 用正己烷稀释配制成质量浓度为 100 mg/L 的标准使用液。有机磷标准系列溶液的配制: 量取适量的有机磷混合标准使用液, 用正己烷稀释, 配制成质量浓度为 0.500, 1.00, 2.00, 5.00 和 10.0 mg/L 的系列标准溶液。

1.3 样品采集与保存

样品应采集于预先洗净烘干的棕色玻璃瓶内, 避光于 4 °C 以下冷藏保存, 保存时间为 7 d。样品提取溶液应避光于 4 °C 以下冷藏保存, 在 40 d 内分析完毕。

1.4 样品的前处理

1.4.1 试样的制备

称取 10 g 左右的土壤样品, 加入 5~20 g 无水硫酸钠研磨均匀, 通过索氏提取装置, 以 200 mL 正己烷-丙酮(V/V=1:1) 萃取 18~24 h。

1.4.2 固相柱净化

依次用 5 mL 乙酸乙酯和 15 mL 正己烷活化硅胶小柱, 弃去流出液。将萃取浓缩液移入硅胶小柱, 再以 5 mL 正己烷淋洗, 弃去流出液。最后用 10 mL 正己烷-乙酸乙酯(V/V=9:1) 为溶剂洗脱, 洗脱液于浓缩管中定容至 1 mL, 待色谱分析。

1.5 气相色谱分析条件

进样方式: 分流进样; 分流比: 10:1; 进样口温度: 250 °C; 检测器温度: 240 °C; 色谱柱流量: 1.0 mL/min; 氢气流量: 75 mL/min; 空气流量: 100 mL/min; 尾吹氮气流量: 60 mL/min; 进样量: 1.0 μL。程序升温: 初始温度 60 °C, 以 5 °C/min 速度升温至 150 °C(保持 5 min), 以 5 °C/min 速度升温至 190 °C(保持 5 min), 以 5 °C/min 速度升温至 220 °C(保持 5 min), 以 5 °C/min 速度升温至 260 °C(保持 10 min)。

2 结果与讨论

2.1 标准色谱图

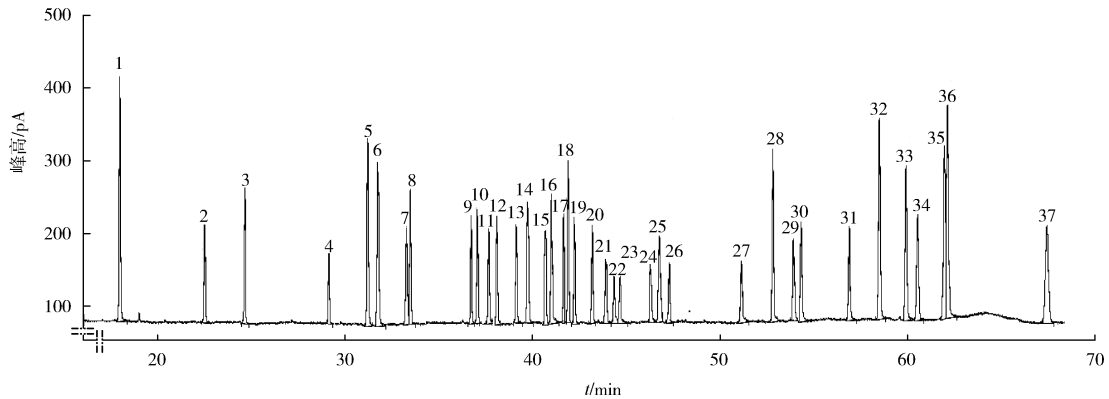
37 种有机磷农药在色谱柱 DB-1701 上的标准色谱图见图 1, 结果表明, 大部分有机磷农药在色谱柱 DB-1701 上的分离效果较好, 特丁硫磷、二嗪磷、赛灭磷、益棉磷等物质分离效果略差于其他有机磷农药, 但也能够满足有机磷农药监测分析的要求。如果目标化合物有检出, 可用色谱柱 DB-5 辅助定性予以确认。

2.2 样品提取方式对比

向 10 g 石英砂中加入 20 μL 质量浓度为 100 mg/L 的有机磷农药混合标准使用液, 分别用索氏提取、加速溶剂萃取、超声波提取 3 种方式提取土壤中的有机磷农药, 分析对比提取效率, 结果见表 1(序号对应的化合物名称同图 1, 表 2—4 同)。由表 1 可见, 索氏提取的加标回收率为 71.4%~95.7%, 加速溶剂萃取的加标回收率为 65.3%~92.3%, 超声波提取的加标回收率为 62.8%~88.2%。对比可知, 土壤中的 37 种有机磷农药用索氏提取的效率最高(均 > 70%), 因此选用索氏提取法来提取土壤中的有机磷农药。

2.3 样品净化方式对比

称取 10 g 土壤样品, 经索氏提取后, 向萃取浓缩液中加入 20 μL 质量浓度为 100 mg/L 的有机磷农药混合标准使用液, 分别用硅胶小柱和凝胶色谱净化, 分析对比其回收率, 结果见表 2。由表 2 可见, 固相萃取小柱净化土壤中有机磷农药的回收率范围为 86.0%~102%, 凝胶色谱净化土壤中有机磷农药的回收率范围为 78.0%~93.8%, 固相萃取小柱的净化效果优于凝胶色谱净化, 因此选用固相萃取小柱作为土壤中有机磷农药的净化方法。



1—敌敌畏;2—甲胺磷;3—速灭磷;4—乙酰甲胺磷;5—甲拌磷;6—治螟磷;7—特丁硫磷;8—二嗪磷;9—异稻瘟净;10—除线磷;11—久效磷;12—乐果;13—甲基立枯磷;14—甲基嘧啶磷;15—毒死蜱;16—甲基对硫磷;17—倍硫磷;18—马拉硫磷;19—杀螟硫磷;20—对硫磷;21—乙基溴硫磷;22—水胺硫磷;23—稻丰散;24—脱叶磷;25—杀虫畏;26—杀扑磷;27—乙拌磷砒;28—敌瘟磷;29—三唑磷;30—苯腈磷;31—苯硫磷;32—莎稗磷;33—保棉磷;34—吡菌磷;35—赛灭磷;36—益棉磷;37—蝇毒磷。

图 1 有机磷农药标准色谱图

表 1 不同提取方式的提取效率对比 (n = 6) %

序号	提取效率			序号	提取效率		
	索氏提取	加速溶剂萃取	超声波提取		索氏提取	加速溶剂萃取	超声波提取
1	75.4	69.2	70.3	20	71.4	72.9	75.0
2	79.9	75.0	74.9	21	85.8	73.8	72.5
3	94.1	92.3	85.9	22	75.2	75.0	69.3
4	76.3	75.4	69.7	23	86.7	85.2	75.1
5	86.8	87.2	75.2	24	84.1	75.5	77.2
6	87.3	89.8	85.7	25	95.7	89.8	75.9
7	75.0	65.3	76.1	26	85.0	83.1	74.2
8	88.4	90.7	75.8	27	91.8	85.7	78.2
9	87.3	85.2	69.5	28	79.2	80.4	74.3
10	89.0	88.4	85.3	29	92.9	86.7	75.8
11	71.8	78.2	79.2	30	89.5	86.2	77.0
12	83.5	82.5	75.8	31	72.6	71.8	65.1
13	91.4	85.0	67.3	32	85.3	83.0	70.8
14	90.1	89.9	75.6	33	85.6	82.7	80.6
15	85.8	82.8	70.7	34	92.6	85.4	88.2
16	73.5	84.2	62.8	35	76.2	80.9	78.4
17	73.9	75.0	69.4	36	86.5	82.8	72.0
18	79.6	83.6	75.2	37	80.7	75.6	75.3
19	72.0	70.4	70.4				

2.4 检出限

选择预计方法检出限 2~5 倍响应值所对应浓度的样品进行重复平行测定 7 次,计算测定结果的标准偏差,按照公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限 (t 为自由度为 $n-1$, 置信度为 0.99 时的 t 分布; n 为样品的平行测定次数; S 为 n 次平行测定的标准偏差)。实验以石英砂为空白基体,加入 37

种有机磷农药混合标准溶液,配制 7 个质量比为 0.030 mg/kg 的空白加标样品,经提取和浓缩后上机测定,计算得出各化合物组分的方法检出限,结果见表 3。由表 3 可见,有机磷农药方法检出限为 0.002~0.015 mg/kg,测定下限为 0.008~0.060 mg/kg (4 倍方法检出限)。

表 2 不同净化方法的回收率对比 (n = 6) %

序号	回收率		序号	回收率	
	固相萃取小柱	凝胶色谱净化		固相萃取小柱	凝胶色谱净化
1	93.2	86.1	20	92.8	88.5
2	95.5	89.0	21	88.5	92.9
3	92.4	93.8	22	89.0	78.0
4	88.5	85.7	23	96.7	86.1
5	90.0	91.5	24	94.8	82.9
6	94.3	88.4	25	86.9	79.2
7	86.0	85.1	26	89.7	85.6
8	93.2	83.9	27	95.9	88.4
9	94.3	85.2	28	86.7	83.1
10	91.9	80.1	29	95.3	88.3
11	90.8	85.4	30	92.9	82.6
12	92.5	81.3	31	96.8	88.8
13	90.2	83.0	32	87.4	84.5
14	96.4	86.8	33	87.2	82.7
15	93.0	82.5	34	92.6	85.4
16	92.5	86.9	35	91.2	84.1
17	96.3	85.1	36	89.5	82.8
18	102	89.5	37	95.7	86.9
19	91.4	82.0			

表 3 有机磷农药的检出限和测定下限 (n = 7)

mg/kg					
序号	检出限	测定下限	序号	检出限	测定下限
1	0.002	0.008	20	0.007	0.028
2	0.006	0.024	21	0.013	0.052
3	0.005	0.020	22	0.015	0.060
4	0.007	0.028	23	0.015	0.060
5	0.003	0.012	24	0.015	0.060
6	0.004	0.016	25	0.012	0.048
7	0.007	0.028	26	0.015	0.060
8	0.005	0.020	27	0.012	0.048
9	0.006	0.024	28	0.003	0.012
10	0.006	0.024	29	0.012	0.048
11	0.007	0.028	30	0.006	0.024
12	0.006	0.024	31	0.012	0.048
13	0.006	0.024	32	0.003	0.012
14	0.006	0.024	33	0.003	0.012
15	0.006	0.024	34	0.012	0.048
16	0.005	0.020	35	0.015	0.060
17	0.006	0.024	36	0.002	0.008
18	0.003	0.012	37	0.012	0.048
19	0.006	0.024			

2.5 精密度和准确度

称取 10 g 实际土壤样品,分别加入 37 种有机磷混合标准溶液,制成低、中、高 3 种不同质量比 (0.05, 0.20 和 1.00 mg/kg) 的土壤样品。经提取浓缩后,平行测定 6 次,分别计算其加标回收率和相对标准偏差,结果见表 4。由表 4 可知,0.05 mg/kg 土壤样品中 37 种有机磷农药的加标回收率为 72.8% ~ 104%,相对标准偏差为 4.2% ~ 13.8%; 0.20 mg/kg 土壤样品中 37 种有机磷农药的加标回收率为 71.5% ~ 101%,相对标准偏差为 4.3% ~ 13.5%; 1.00 mg/kg 土壤样品中 37 种有机磷农药的加标回收率为 74.6% ~ 109%,相对标准偏差为 6.8% ~ 14.6%。3 种土壤样品都有较好的精密度和准确度,说明该方法的可操作性较强。

表 4 方法的精密度和准确度 (n = 6) %

序号	0.05 mg/kg 样品		0.20 mg/kg 样品		1.00 mg/kg 样品	
	加标回收率	相对标准偏差	加标回收率	相对标准偏差	加标回收率	相对标准偏差
1	79.2	9.1	74.9	8.9	80.5	11.5
2	80.6	6.7	79.3	10.5	76.1	8.4
3	89.9	9.2	86.8	10.8	91.9	12.2
4	75.4	10.1	72.7	10.3	75.0	8.6
5	88.9	4.6	84.5	8.5	89.9	9.9
6	89.7	7.5	82.9	9.7	86.2	10.3
7	72.8	5.9	78.1	7.5	80.1	10.4

续表

序号	0.05 mg/kg 样品		0.20 mg/kg 样品		1.00mg/kg 样品	
	加标回收率	相对标准偏差	加标回收率	相对标准偏差	加标回收率	相对标准偏差
8	91.0	9.2	90.5	12.2	86.8	8.3
9	85.9	5.8	90.1	9.4	88.2	7.0
10	90.3	12.4	85.3	13.5	86.9	12.9
11	75.8	10.3	74.0	10.9	77.6	9.4
12	81.6	4.8	81.4	4.3	87.3	7.2
13	82.0	8.4	82.1	9.6	87.7	11.5
14	102	13.7	87.9	10.3	95.8	10.7
15	87.3	8.5	101	8.5	103	10.0
16	78.2	7.0	80.0	9.6	82.5	7.0
17	74.9	10.0	78.7	11.8	74.6	8.8
18	82.2	5.3	80.3	7.2	81.5	8.4
19	74.5	12.1	80.9	13.8	76.3	14.6
20	72.8	9.4	71.5	12.0	74.8	11.5
21	83.8	5.6	80.9	7.3	79.2	6.8
22	76.3	6.4	72.5	10.6	80.5	9.3
23	92.8	5.7	90.8	8.4	86.9	8.9
24	81.6	4.2	87.2	7.2	83.5	9.5
25	104	4.9	90.6	5.3	86.6	8.4
26	81.0	8.5	82.8	13.6	84.1	11.7
27	94.2	11.0	101	12.8	109	10.9
28	78.3	8.3	80.4	9.1	77.3	11.0
29	91.4	7.6	86.9	11.8	83.8	9.6
30	89.3	7.9	83.2	12.0	85.2	10.2
31	74.5	10.2	75.5	10.3	77.4	12.4
32	82.8	9.5	84.7	8.6	80.0	11.6
33	83.6	8.8	84.0	9.3	85.1	10.7
34	86.0	12.2	82.8	10.3	88.5	13.8
35	77.5	13.8	72.9	12.6	76.3	14.2
36	85.2	10.4	83.1	9.8	80.9	11.5
37	74.2	6.6	80.9	6.3	78.5	8.6

3 结语

通过实验建立了索氏提取 - 硅胶小柱净化 - 气相色谱法测定土壤中 37 种有机磷农药的方法,方法检出限为 0.002 ~ 0.015 mg/kg,测定下限为 0.008 ~ 0.060 mg/kg。0.05 mg/kg 加标样品中有有机磷农药的加标回收率为 72.8% ~ 104%,相对标准偏差为 4.2% ~ 13.8%; 0.20 mg/kg 加标样品中有有机磷农药的加标回收率为 71.5% ~ 101%,相对标准偏差为 4.3% ~ 13.5%; 1.00 mg/kg 加标样品中有有机磷农药的加标回收率为 74.6% ~ 109%,相对标准偏差为 6.8% ~ 14.6%。该方法分离效果好、灵敏度高、重现性好,通过对实际土壤加标样品的测定,说明该方法准确可靠,能够满足土壤中 37 种有机磷农药残留检测的要求。

(下转第 35 页)

3 可见,当环境温度在 11.8 ~ 39.0 °C 时,吸取等量的汞蒸气,测得的峰值强度在 3 左右,相对标准偏差为 1.6%,测汞仪表现出很高的稳定性。因此,该仪器对温度具有很强的抗干扰性,可以在较大范围的环境温度下开展环境空气中气态汞的检测。

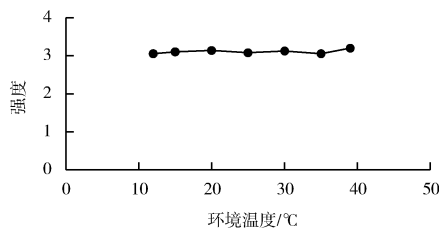


图3 环境温度对仪器稳定性的影响

2.5.3 环境空气湿度的影响

测试环境空气湿度对仪器稳定性的影响见图4。由图4可见,将金富集管的温度加热到 105 °C、选择气路1进行采样,比其他组合方式对环境空气湿度的抗干扰性更强。当环境空气湿度 > 80% 时,仪器的抗干扰性明显下降。大雾天气环境空气湿度 > 80%,雨雪天气环境空气湿度 > 90%,因此,应避免在雨、雪、雾等气象条件下使用该仪器开展环境空气中气态汞的检测。

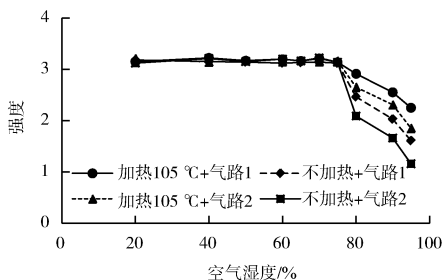


图4 环境空气湿度对仪器稳定性的影响

3 结语

采用金汞齐富集-便携式测汞仪直接测定环境空气中的汞,便携式测汞仪用金汞齐富集环境空气中气态汞,采样后高温热解直接分析,该方法无须前处理,具有简便、快捷、不使用化学试剂等优点。通过对实验条件的筛选及优化,得到最佳使用条件。该方法稳定性好,对环境温度和湿度有一定的抗干扰性,适用于环境空气中气态汞的测定。

[参考文献]

- [1] ARIYA P A, DASTROOR A P, AMYOT M, et al. The Arctic: a sink for mercury[J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 2004, 56(5): 397-403.
- [2] SCHROEDER W H, MUNTHER J. Atmospheric mercury—An overview[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(5): 809-822.
- [3] 李仲根, 冯新斌, 郑伟, 等. 大气中不同形态汞的采集和分析方法[J]. 中国环境监测, 2007, 23(2): 19-25.
- [4] HUANG J Y, LYMAN S N, HARTMAN J S, et al. A review of passive sampling systems for ambient air mercury measurements[J]. Environmental Science Processes and Impacts, 2014, 16(3): 374-392.
- [5] CHOI H D, HOLSEN T M, HOPKE P K. Atmospheric mercury (Hg) in the adirondacks: concentrations and sources[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42: 5644-5653.
- [6] 环境保护部. 环境空气汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法(暂行): HJ 542—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [7] 环境保护部. 环境空气气态汞的测定 金膜富集/冷原子吸收分光光度法: HJ 910—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [8] U. S. EPA. Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, chapter 10-5, sampling and analysis for atmospheric mercury[S]. 1999.
- [9] PANDEY S K, KIM K H. Experimental bias involved in the collection gaseous elemental mercury by the gold amalgam method[J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25(2): 255-264.

栏目编辑 周立平

(上接第27页)

[参考文献]

- [1] 钟宁, 曾清如, 姜洁凌, 等. 有机磷农药的降解及其研究进展[J]. 现代农药, 2005, 4(6): 1-6.
- [2] 邓慧慈. 气相色谱-脉冲火焰光度检测器测定痕量有机磷农药[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 24-26.
- [3] 王成, 叶伟红, 刘劲松. 气相色谱-质谱测定土壤样品中有机磷农药[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(5): 157-161.
- [4] 环境保护部. 土壤和沉积物有机物的提取 超声波萃取法: HJ

911—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.

- [5] 生态环境部. 土壤和沉积物有机磷类和拟除虫菊酯类等47种农药的测定 气相色谱-质谱法: HJ 1023—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [6] 李月娥, 孙欣阳, 顾海东, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤中有有机磷农药[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5): 88-91.
- [7] 饶竹, 何淼, 陈巍, 等. 土壤样品中有有机磷农药的加速溶剂萃取-气相色谱法测定[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 503-507.