

陈 英, 鲍浩然, 邱学林. 微波萃取-气相色谱法测定土壤 8 种有机氯农药[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(11): 396-398.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.11.124

微波萃取-气相色谱法测定土壤 8 种有机氯农药

陈 英, 鲍浩然, 邱学林

(苏州农业职业技术学院环境工程学院, 江苏苏州 215008)

摘要:建立了微波萃取-气相色谱法测定土壤样品中 8 种有机氯农药的分析方法, 确定了最佳检测条件为: 提取剂为正己烷: 丙酮 = 1: 1 (体积比) 混合溶液, 净化柱为 CARB/NH₂, 正己烷: 丙酮 = 4: 1 (体积比) 混合洗脱溶液的体积为 30 mL, 根据样品数量, 1~16 个样品微波萃取功率选用 400 W, 17~24 个样品选用 800 W, 25~40 个样品用 1 600 W, 微波萃取时间为 30 min。该方法的有机氯农药回收率为 89.2%~104.7%, 平均检出限达到 2 ng/g, 具有回收率高、结果可靠、检出限低、操作简便、检测周期较短等优点, 可满足土壤中有有机氯农药的分析要求。

关键词: 土壤; 有机氯农药; 微波萃取; 气相色谱法

中图分类号: **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)11-0396-03

有机氯农药属于持久性有机污染物, 由于其化学稳定性强、难降解, 具有长期残留性、生物蓄积性等特点, 虽然被禁用多年, 但有机氯农药残留污染问题仍十分严峻, 对人类健康、环境构成了严重危害, 其在土壤残留量的测定方法一直是研究的热点^[1-3]。土壤样品基体成分复杂多样, 容易对有机氯农药含量分析产生严重干扰, 因此样品前处理方法是影响分析结果与效率的主要因素。我国现行的 GB/T 14550—2003《土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》所采取的索氏提取方法具有耗时长、成本高、易污染环境等缺点^[4-5]。微波萃取与传统的索氏提取相比具有操作简单、重现性好、适用范围广、萃取效率高、污染小、节省时间和试剂等优点, 已发展成为一种常用的气相色谱样品前处理技术^[6]。本研究在现行土壤有机氯农药分析方法标准基础上, 对微波提取剂、净化柱、淋洗剂体积、微波萃取的功率和时间等因素进行优化, 最终确定最佳的检测条件, 建立了微波萃取-气相色谱法测定土壤样品中 8 种有机氯农药的分析方法, 旨在为测定土壤中有有机氯农药含量提供依据。

1 材料与与方法

1.1 材料

QP2010 气相色谱仪 (GC-ECD); AOC-20s 自动进样器 (日本岛津公司); VF-17MS 细管柱色谱柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; MARS5 高通量密闭消解系统 (美国 CEM 公司); KI512 型 12 管水浴加热氮吹仪 (北京康林科技有限责任公司)。玻璃器皿均先用铬酸清洗, 然后用丙酮润洗烘干, 带刻度的玻璃器皿自然风干, 防止刻度不准。正己烷、丙酮、二氯甲烷均为农残级, 无水硫酸钠 (使用前需要在烘箱里 150 ℃ 烘 3 h), 8 种有机氯农药混合标准溶液 (p, p' -DDE、

p, p' -DDD、 o, p' -DDT、 p, p' -DDT、 α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666) 均购自中国国家标准物质中心。

1.2 方法

1.2.1 测定步骤 土壤样品自然风干, 经马弗炉 450 ℃ 烘烤 3 h 得到空白土样, 研磨后过 0.45 mm 孔径的筛子得细样。称取细样 5.00 g 与 5 g 无水硫酸钠置于微波管中, 将有机氯农药混合标液稀释到 100 μL 正己烷中后直接打到微波管, 振荡 1 h, 静置 5 h 后加入提取剂, 密闭后放入微波萃取仪微波 30 min。待微波结束, 转移液体到旋蒸瓶里旋蒸至快干时过 CARB/NH₂ 柱净化, 用正己烷: 丙酮 = 4: 1 (体积比, 下同) 活化柱, 然后转移样品开始净化, 再用洗脱剂洗脱, 再旋蒸至近干, 转移到离心管氮吹至 0.5 mL 左右, 用正己烷定容到 1 mL, 转移到安捷伦小瓶待测^[7]。

1.2.2 色谱条件 进样口温度 250 ℃, 采用分流进样的方式, 以 N₂ 作为载气。总流量保持 9 mL/min, 分流比 10: 1, 隔垫吹扫流量为 3.0 mL/min。压力控制模式下的压力变化为 0~5 min 从 75 kPa 升至 95 kPa 并保持 2 min, 5~12 min 从 95 kPa 升至 100 kPa 并保持 30 min。色谱柱初始温度为 160 ℃ 保持 2 min, 以 5 ℃/min 的升温速度升温到 220 ℃, 再以 25 ℃/min 的升温速度升温到 240 ℃ 保持 18 min。以电子捕获检测器 (ECD) 作为检测器, 温度设置为 250 ℃。

2 结果与分析

2.1 提取剂的选择

土壤的有机物种类复杂, 提取剂的选择是影响回收率的重要因素, 为了尽可能完全提取, 把极性与非极性溶液按照一定的比例配成新的混合溶剂可能取得更好的效果, 实现更高的提取率^[8], 分别用 25 mL 正己烷、丙酮、正己烷: 丙酮 = 1: 3、正己烷: 丙酮 = 1: 1、正己烷: 丙酮 = 3: 1 溶液进行提取, 通过比较回收率来确定最佳的提取剂。试验结果表明, 用正己烷: 丙酮 = 1: 1 混合溶液作为提取剂相对较好。正己烷单独作为萃取剂时萃取效果差, 这是因为正己烷是非极性的有机溶液, 接受微波的能力较弱, 微波萃取不能有效提高其对土壤中有有机氯农药的提取效果; 用丙酮单独作为萃取剂时,

收稿日期: 2015-10-14

基金项目: 苏州农业职业技术学院 2012 年院级科研创新团队建设项目 (编号: ITM201205)。

作者简介: 陈 英 (1979—), 女, 江苏南通人, 硕士, 讲师, 主要从事农业环境保护研究。E-mail: 130070102@qq.com。

虽然萃取的有机氯农药回收率较高,但是色谱图杂峰多,干扰大。分析正己烷与丙酮不同比例的混合溶液提取效果,发现用正己烷:丙酮=1:1 萃取,除了 δ -666 的回收率不如正己

烷:丙酮=1:3,其余 7 种有机氯农药回收率都是最高的(图 1)。

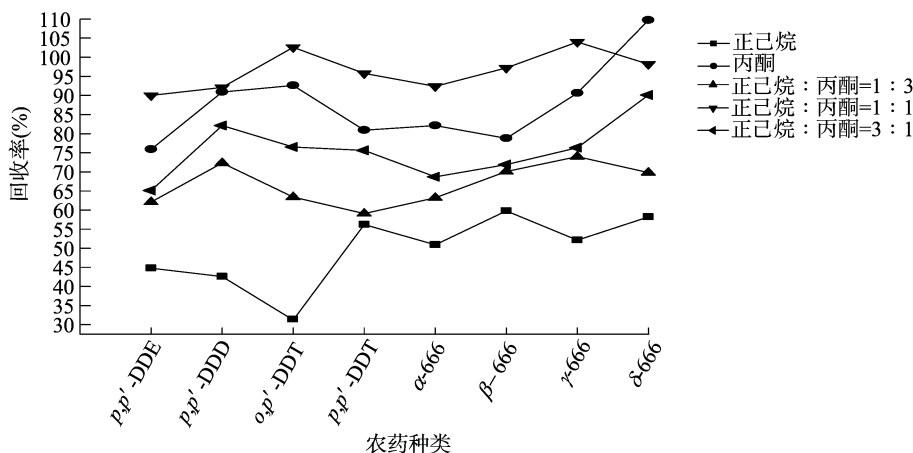


图1 不同提取剂提取 8 种有机氯农药的回收率

2.2 固相萃取柱的选择

用正己烷:丙酮=4:1 混合溶液活化 CARB/NH₂ 柱,用正己烷:丙酮=1:1 活化 C₁₈ 柱,用二氯甲烷:丙酮=1:1 活化 Florisol 柱,然后直接加混合标准溶液 50 μL,继续用活化用的混合溶液进行洗脱,直至洗脱溶剂体积收集到 20 mL 左右,旋转蒸发至近干,转移至离心管,氮吹至 0.5 mL 以下,用正己烷定容到 1 mL。从图 2 可以看到,C₁₈ 柱作为净化柱的

效果不理想,回收率普遍偏低,这可能是因为 C₁₈ 柱对 8 种有机氯农药的吸附作用较强,难以洗脱;Florisil 柱的净化结果较好,回收率普遍偏高,这可能是因为 Florisol 柱在洗脱的时候,不仅 8 种有机氯被洗脱下来,还有其他的杂质一并被洗脱下来,并且这些杂质与目标物的峰重叠造成将杂质峰误判为农药。因此,通过比较回收率和色谱图的峰形状态,选取 CARB/NH₂ 柱作为净化柱最为合适。

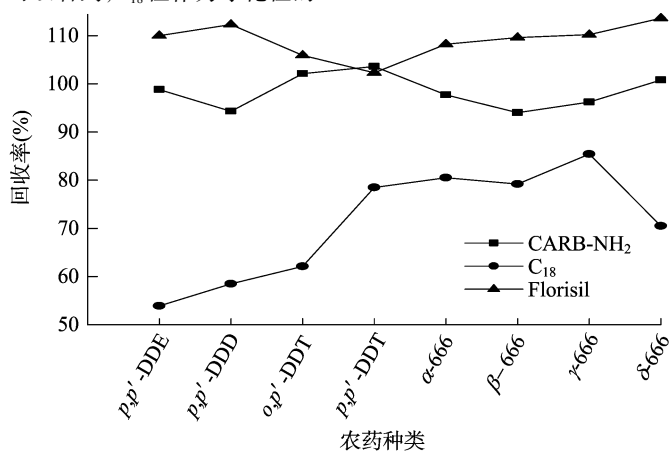


图2 8 种有机氯对不同 SPE 柱的关系图

2.3 洗脱剂体积的选择

将含有 8 种有机氯农药 100 ng 的混合标准溶液溶解到 1 mL 正己烷中,过 CARB/NH₂ 柱净化,然后用正己烷:丙酮=4:1 淋洗,分别淋洗 10、20、30、40、50 mL,分别旋蒸,温和氮气下氮吹至 0.5 mL 以下,用正己烷定容到 1 mL,在 GC-ECD 上分析,得到 8 种有机氯农药的淋洗曲线(图 3、图 4)。随着洗脱剂体积的增加,回收率有逐渐增加的趋势,30 mL 时回收率均达到或接近 100%,将洗脱剂体积定在 30 mL 是可靠的,节省溶剂的同时,还缩短了整个试验周期,适合大规模样品检测。

2.4 微波萃取功率的选取

选择微波萃取功率 400、800、1 600 W 3 个档次,功率太小往往达不到提取效果,导致回收率偏低;微波萃取功率太

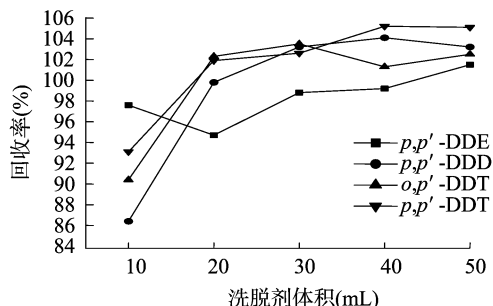


图3 4 种有机氯淋洗曲线之一

大虽然提取效果好,但是能耗高的同时还可能破坏微波管造成经济损失,甚至发生安全事故。笔者通过大量实践以及 MARS5 可同时微波 40 个样品的特征总结出,1~16 个样品微

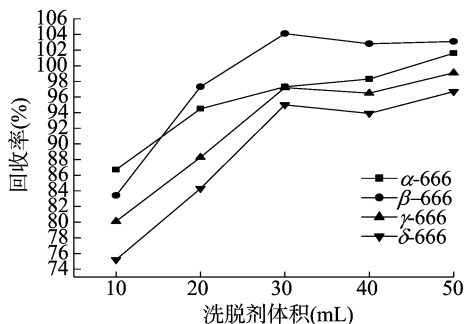


图4 4种有机氯淋洗曲线之二

波萃取功率选用 400 W, 17 ~ 24 个样品选用 800 W, 25 ~ 40 个样品选用 1 600 W, 在降低发生危险、减小能耗的同时, 也保证了提取效果。

2.5 微波萃取时间的选择

微波萃取时间是微波萃取的关键因素, 微波萃取时间如果控制不好将直接影响回收率, 用正己烷: 丙酮 = 1 : 1 混合

溶液 25 mL, 5.00 g 空白土样 + 5 g 无水 Na_2SO_4 , 共 20 个样品放在 20 根微波管里, 在微波管里进行微波处理, 微波萃取功率设置为 800 W, 提取温度 120 °C, 探讨微波萃取时间对有机氯农药提取效果的影响。结果表明, 8 种有机氯农药回收率在一定时间内随着提取时间的增加而提高 (10 ~ 40 min), 提取时间过长, 超过 50 min 有机氯农药的回收率下降。o, p' - DDT, p, p' - DDT 回收率在提取 50 min 时下降明显, p, p' - DDE, β - 666, γ - 666, δ - 666 回收率较为稳定。综合考虑 8 种有机氯农药的回收率, 选择 30 min 作为微波萃取时间最为合适, 8 种有机氯农药的回收率在 88.4% ~ 104.9% 之间, 完全满足大批量样品分析的要求。

2.6 标准曲线与检出限

8 种有机氯农药在上述选定条件下的标准色谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出, 8 种有机氯农药分离情况良好, 两峰分离效果、峰形及峰高都较为理想。经测算, 8 种有机氯农药的回收率为 89.2% ~ 104.7%, 平均检出限达 2 ng/g, 效果理想。

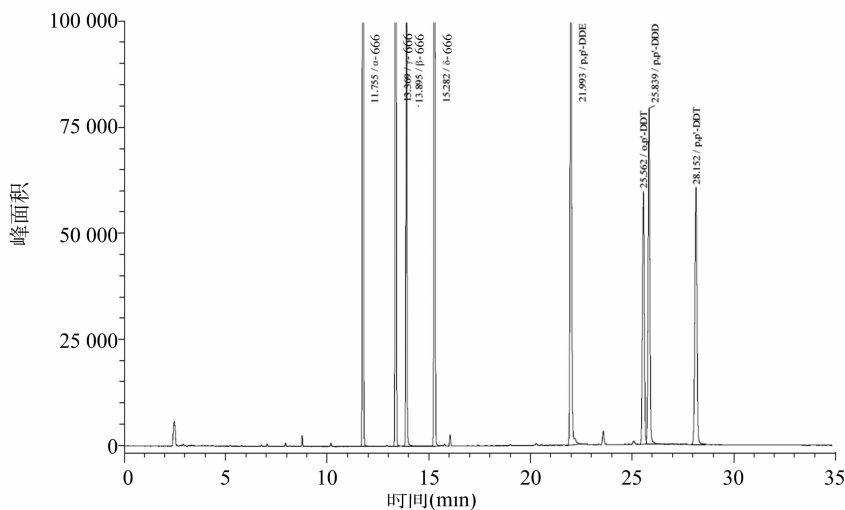


图5 8种有机氯农药的色谱图

3 结论

本试验结果表明, 以正己烷: 丙酮 = 1 : 1 混合溶液为提取剂, CARB/ NH_2 为净化柱, 正己烷: 丙酮 = 4 : 1 的混合洗脱溶液体积为 30 mL, 根据样品数量, 1 ~ 16 个样品微波萃取功率选用 400 W, 17 ~ 24 个样品选用 800 W, 25 ~ 40 个样品用 1 600 W, 微波萃取时间为 30 min, 所建立的 MAE/GC - ECD 测定土壤中 8 种有机氯农药的分析方法具有回收率高、检出限低、操作简便、检测周期较短、结果可靠等优点, 可满足土壤中有机氯农药的分析要求。

参考文献:

- [1] 陈卫明, 邓天龙, 张勤, 等. 土壤中有机氯农药残留的分析技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 151 - 156.
- [2] 李庆霞, 刘亚轩, 陈卫明, 等. 微波萃取 - 气相色谱/气相色谱 -

- 质谱法测定土壤中 18 种有机氯农药[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 118 - 122.
- [3] 李娟, 丁曦宁, 胡冠九, 等. 微波萃取 - 气相色谱质谱法测定土壤中的有机氯农药[J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 49 - 51.
- [4] 赵丽娟. 微波萃取 - 气相色谱法测定土壤中有机氯农药[J]. 现代农业科技, 2013(8): 206, 209.
- [5] 颜慧, 张文丽, 蒋家骅, 等. 加速溶剂萃取 - 气相色谱/串联质谱法测定土壤中 20 种有机氯农药[J]. 分析试验室, 2015, 34(6): 722 - 726.
- [6] 陈亚妮, 张军民. 微波萃取技术研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(2): 270 - 272, 279.
- [7] 齐文启, 汪志国, 孙宗光. 土壤污染分析中样品采集与前处理方法探讨[J]. 现代科学仪器, 2007(4): 55 - 58.
- [8] 孙硕, 翟玉娟, 孙烨, 等. 离子液体 - 非极性溶剂微波提取法在人参化学成分研究中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2010, 3(3): 468 - 472.