

文章编号: 0254 - 5357(2010) 05 - 0503 - 05

土壤样品中有机磷农药的加速溶剂萃取 - 气相色谱测定

饶 竹¹, 何 森², 陈 巍³, 李 松¹, 刘 艳¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 长庆油田油气工艺技术研究院, 陕西 西安 710021;
3. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 建立加速溶剂萃取提取土壤样品中 13 种有机磷农药残留, 经 Carb 柱净化、Rtx - OPP2 大口径毛细管柱分离、气相色谱 - 火焰光度检测器检测。方法仪器检出限在 0.67 ~ 1.50 ng/mL, 线性范围在 0.67 ~ 600 ng/mL, 相关系数在 0.9994 ~ 0.9999。模拟土壤样品和实际土壤样品基体加标回收率分别在 54.3% ~ 106% 和 60.7% ~ 133%, 方法精密度(RSD, $n=5$) 在 2.2% ~ 9.9%。方法简便、灵敏, 适用于土壤样品中有机磷农药残留的分析。

关键词: 加速溶剂萃取; 气相色谱法; 有机磷农药; 土壤

中图分类号: O652.62; O657.71; S151.93; S482.33

文献标识码: A

Determination of Organophosphate Pesticides in Soil Samples by Accelerated Solvent Extraction-Gas Chromatography

RAO Zhu¹, HE Miao², CHEN Wei³, LI Song¹, LIU Yan¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. Oil & Gas Technology Research Institute of Ghangqing Oilfield Company, Xi'an 710021, China; 3. Civil and Environmental Engineering College, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A method for the determination of organophosphate pesticides (OPPs) in soil samples by accelerated solvent extraction-gas chromatography (ASE-GC) was developed. Through the extraction by ASE, clean-up with Carb column, 13 OPPs in soil samples were separated and determined by Rtx-OPP2 wide bore capillary-gas chromatography with electron capture detector. The detection limits of the method for OPPs were 0.67 ~ 1.50 ng/mL with linear ranges of 0.67 ~ 600 ng/mL and correlation coefficients of 0.9994 ~ 0.9999. The average recoveries for 13 OPPs in simulated soil samples and real soil samples were 54.3% ~ 106% and 60.7% ~ 133% with precision of 2.2% ~ 9.9% RSD($n=5$). The method provides the advantages of high sensitivity, high reliability, convenience and is suitable for analysis of OPPs in soil samples.

Key words: accelerated solvent extraction; gas chromatography; organophosphate pesticides; soil

我国禁用六六六、滴滴涕等有机氯农药以后, 有机磷农药(OPPs) 成为我国使用最多、应用最广的一类杀虫剂。OPPs 具有广谱、高效、品种多和残毒期短等特点; 但有些 OPPs 对人、畜毒性较大, 易

发生急性中毒, 有的还具有致癌、致畸、致突变作用。因此, 环境中 OPPs 污染和毒害早已引起人们的广泛关注, 建立简便、快速、灵敏的农药残留分析方法是目前农残分析的发展方向。

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-07-22

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助(200120190107 - 05; 1212010816028 - 02);

国土资源地质大调查——地下水污染测试技术研究项目资助(1212010634607)

作者简介: 饶竹(1962 -), 女, 四川南充市人, 研究员, 从事环境有机地球化学工作。E-mail: raozhu@126.com。

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

目前 OPPs 测定集中在水质、果蔬、食品等介质中^[1-8]。土壤中 OPPs 检测方法较少。土壤是一种重要的环境介质,通过淋滤、植物根系、蒸发等作用,土壤中 OPPs 转移到地下水、植物和大气中,造成对人和环境的危害,因此监测土壤样品中 OPPs 是非常必要的^[9]。土壤样品中 OPPs 提取常用方法有机械振荡萃取和超声提取,这些方法有机溶剂用量大,操作繁琐,耗时长,提取溶剂难以与样品分离,有些检测技术仍采用已被淘汰的填充柱技术^[10-13]。

加速溶剂萃取(ASE)是1996年美国DIONEX公司推出的用于固体和半固体样品中有机物的提取。与振荡萃取、超声萃取相比,ASE具有萃取时间短、有机溶剂使用量少、操作简单、自动化程度高等优点^[14]。通常 ASE 萃取所用时间仅为12~20 min,萃取溶剂使用量仅为15~45 mL。目前已有文献^[15-17]报道采用 ASE 提取、气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)检测土壤中残留 OPPs,但分析组分较少,萃取、净化同时进行,没有质量监控措施等,无法满足更多组分、污染重的 OPPs 残留的准确测定。本文以敌敌畏、速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟松、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、溴硫磷、稻丰散和杀扑磷等13种 OPPs 为目标物,选用 ASE 提取土壤样品中的 OPPs 并结合柱净化和大口径毛细管柱技术,以及在标准和样品中加入替代物标准作为质量监控措施,建立了土壤样品中 OPPs 的快速、灵敏分析方法,扩大了检测目标范围,减少了有机溶剂带来的二次污染,提高了分析效率和准确度。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津公司),配火焰光度检测器(FPD)。

Rtx®-OPP2 弹性石英毛细管色谱柱(30.0 m×0.53 mm×0.5 μm,美国 RESTEK 公司)。

ASE 200 型加速溶剂萃取设备(美国 DIONEX 公司)。

Supelclean ENVI-Carb 固相萃取柱,规格为500 mg/6 mL。

1.2 标准溶液和主要试剂

13 种 OPPs 标准溶液:敌敌畏、速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟松、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、溴硫磷、稻丰散和杀扑磷(购自农业部环保监测所和国家标准物质研究中心)。依据 OPPs 在气相色谱上的响应灵敏度,配制相适

应的二级标准储备溶液,最后配成标准溶液。

替代物标准:三苯基磷酸酯(美国 Supelco 公司)。

正己烷、丙酮均为农残级。

1.3 加速溶剂萃取条件

提取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂(体积比1:1),提取温度70℃,提取压力10.5 MPa,加热5 min,静态提取5 min,用溶剂快速冲洗样品,循环3次,高纯氮气吹扫收集全部提取液。

1.4 气相色谱条件

程序升温:初温120℃,以10℃/min升温至200℃,保持5.0 min,再以10℃/min升温至250℃。进样口温度220℃,检测器温度280℃,吹扫流量3.0 mL/min,不分流进样,进样体积4.0 μL,柱前压34.4 kPa,空气流量82.0 mL/min,氢气流量90.0 mL/min。

1.5 模拟土样的制备

洁净土壤除去石块、树木等杂物后置于大磁坩锅中,600℃马弗炉烘12 h,冷却后过0.175 mm筛,置于干燥器中备用。

1.6 实际样品的处理

采集的实际样品保存在低温冷藏或冷冻设备中直至分析。样品除去石块、树木等杂物后直接均匀测定,样品保存期不超过10 d。对于潮湿样品需作含水量校正。

1.7 实验方法

1.7.1 样品提取

准确称取10.00 g 土壤样品置于小烧杯中,并称取4.00 g 硅藻土置于同一烧杯中,搅拌均匀后,装入22 mL ASE 萃取池中(萃取池底端加纤维滤纸膜),加入适量 OPPs 标准及替代物标准三苯基磷酸酯,装配好仪器。按1.3节 ASE 条件进行分析,氮气吹扫提取液至约为1.0 mL,待净化。

1.7.2 净化与浓缩

用10 mL 丙酮、正己烷预淋洗 ENVI-Carb 净化柱。当淋洗液接近 ENVI-Carb 净化柱上层时,将待净化样品浓缩液转移到净化柱上,用25 mL 丙酮-正己烷混合溶剂(体积比2:1)淋洗,控制流速在4 mL/min 左右,收集全部淋洗后氮气吹扫浓缩,定容至1.00 mL,气相色谱测定。

1.8 定性及定量分析

采用与标准样品保留时间相一致的方法定性分析。样品与标准同时分析。对于有检出的样品应采用第二根性质不同的色谱柱或 GC-MS 确认,外标法定量。在每一个标准、空白、样品中加入三苯基磷酸

酯替代物标准 通过计算替代物标准回收率监控方法准确度。方法替代物标准回收率应在 65% ~ 130%。

2 结果与讨论

2.1 加速溶剂萃取条件优化

对加速溶剂萃取溶剂、萃取温度、循环次数等萃取条件进行了优化。OPP_s 大多属于极性较强的化合物,同时土壤样品基质比较复杂,为了保证土壤样品中 OPP_s 提取完全,同时减少基质过多被提取,选择丙酮 - 正己烷混合溶剂(体积比 1 : 1)为提取溶剂,而不是采用极性较强的丙酮或丙酮 - 二氯甲烷混合溶剂。

提高温度有利于提高样品提取效率;但 OPP_s 稳定性一般较差,温度过高会导致 OPP_s 分解。本方法经优化后选定萃取温度 70℃。循环次数是指采用溶剂提取的次数,一般实验选定循环次数 2 次,本方法选定 3 次,以保证残留的 OPP_s 提取完全。

2.2 净化条件优化

商品化的固相萃取(SPE)柱性能稳定,操作简单,检测结果易重现,是农药残留分析中使用较为普遍的一种净化方法。目前用于农药残留分析净化的 SPE 柱类型有 C₁₈ 柱、碱性 Al₂O₃ 柱、Carb 柱、SAX/NH₂^[18-19]。OPP_s 净化主要选用 Carb 柱。本方法由于采用了丙酮 - 正己烷混合溶剂(体积比 1 : 1)萃取,样品基体效应明显比丙酮或丙酮 - 二氯甲烷混合溶剂减少,再经过 ENVI - Carb 柱净化后即可满足分析检测要求(表 1)。如果污染严重还可以采用二次叠柱净化。

表 1 ENVI - Carb 柱净化时有机磷农药标准的平均回收率^①
Table 1 The average recoveries of organophosphate pesticides with ENVI-Carb column

化合物	<i>m</i> /ng		平均回收率	相对标准偏差
	加入量	平均回收量	<i>R</i> /%	<i>RSD</i> /%
敌敌畏	30.0	26.3	87.5	12.5
速灭磷	30.0	28.0	93.3	6.7
甲拌磷	30.0	28.7	95.6	4.4
二嗪磷	30.0	25.6	85.3	14.7
异稻瘟净	30.0	28.1	93.8	6.2
甲基对硫磷	30.0	30.9	103	3.0
杀螟松	30.0	31.5	105	5.0
马拉硫磷	30.0	27.5	91.8	8.2
毒死蜱	30.0	26.5	88.2	11.8
对硫磷	30.0	29.5	98.2	1.8
溴硫磷	30.0	27.6	92.0	8.0
稻丰散	30.0	26.8	89.2	10.8
杀扑磷	30.0	23.9	79.8	20.2

① 测定次数 *n* = 3。

2.3 精密度、检出限和线性范围

为了表征分析方法的精密度、仪器检出限和线性范围,分别对 OPP_s 标准溶液进行分析。结果显示,仪器检出限在 0.67 ~ 1.50 ng/mL。13 种 OPP_s 的线性范围为 1.2 ~ 600 ng/mL(表 2),相关系数(*R*²)在 0.9995 ~ 0.9990,表明分析方法具有良好的相关关系。样品其他色谱分析条件优化见文献[5]。优化条件下得到的标准样品色谱图见图 1。

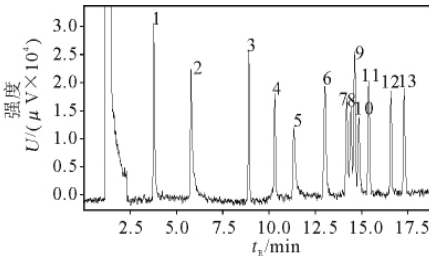


图 1 13 种有机磷农药标准样品色谱图
Fig.1 Chromatogram of 13 organophosphate pesticides in standard sample

出峰顺序: 1—敌敌畏; 2—速灭磷; 3—甲拌磷; 4—二嗪磷; 5—异稻瘟净; 6—甲基对硫磷; 7—杀螟松; 8—马拉硫磷; 9—毒死蜱; 10—对硫磷; 11—溴硫磷; 12—稻丰散; 13—杀扑磷。

2.4 模拟土样基体加标回收率

样品加标回收率是反映分析方法准确度和精密度的重要指标。为了考察本方法的准确度和精密度,分别对模拟土样进行了 5 次加标回收试验。样品按实验方法进行样品提取、净化和检测。表 2 检测结果表明,在 13 种 OPP_s 中,除杀扑磷的平均回收率偏低(54.3%)外,其余各组平均回收率在 60.0% ~ 106%。相对标准偏差(*RSD*, *n* = 5)在 2.2% ~ 9.9%,表明分析方法可靠。

3 实际土壤样品分析

称取河北唐山市不同地区代表性土壤样品 10.00 g,加入与标准系列等量的替代物标准,按实验方法提取、净化和检测,并分别考察城市绿地、小白菜地等样品基体加标回收率,检测结果见表 3 和图 2。敌敌畏、二嗪磷、对硫磷等 OPP_s 普遍检出,毒死蜱、溴硫磷部分检出,其他组分未检出。因此,应加强对土壤样品中 OPP_s 监测。同时从表 2 和表 3 对比看出,样品基体加标回收率随样品基质变化而变化。表 2 模拟土壤样品中杀扑磷的加标回收率为 54.3%,而实际样品中回收率达到 90% 以上,回收率指标好;同时城市绿地样品中甲基对硫磷的加

标回收率为 74.4% ,而小白菜地为 113% ,二者相差 38.6% ,上述情况反映了不同样品基质对检测结果的影响。这与文献 [20] 反映的基质效应相类似。

表 2 模拟土样的平均加标回收率及方法性能指标

Table 2 The average recoveries of OPPs in synthesized soil samples and performance of the method

化合物	检测限 $L_D/$ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	线性范围 $\rho_B/$ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	模拟土样	
			平均回收率 $R/\%$	RSD/ $\%$
敌敌畏	1.50	3.0 ~ 600.0	78.4	2.6
速灭磷	0.87	1.3 ~ 260.0	98.7	8.6
甲拌磷	0.67	2.0 ~ 400.0	89.0	8.6
二嗪磷	1.00	1.5 ~ 300.0	87.6	9.7
异稻瘟净	1.00	1.5 ~ 300.0	106	3.6
甲基对硫磷	0.80	1.2 ~ 240.0	89.0	7.9
杀螟松	0.86	1.5 ~ 300.0	94.6	7.8
马拉硫磷	1.44	1.8 ~ 360.0	60.7	2.2
毒死蜱	1.31	2.3 ~ 460.0	81.0	3.7
对硫磷	0.86	1.5 ~ 300.0	92.4	9.9
溴硫磷	1.15	2.3 ~ 460.0	79.4	5.2
稻丰散	1.42	2.5 ~ 500.0	82.0	5.3
杀扑磷	1.43	2.5 ~ 500.0	54.3	6.0

表 3 不同地区实际土壤样品中 13 种有机磷农药的含量及加标回收率^①

Table 3 Analytical results of OPPs and average recoveries of OPPs in practical samples

化合物	$w(\text{OPP})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$				基体加标回收率 $R/\%$	
					(加入 50 ng 标准)	
	城市绿地	小白菜地	桃园	玉米地	城市绿地	小白菜地
敌敌畏	0.41	0.36	0.63	0.42	91.8	92.8
速灭磷	-	-	-	-	96.1	93.9
甲拌磷	-	-	-	-	83.8	85.6
二嗪磷	0.17	0.30	0.91	0.54	97.3	95.1
异稻瘟净	-	-	-	-	117	125
甲基对硫磷	-	-	-	-	74.4	113
杀螟松	-	0.79	-	0.20	84.5	73.5
马拉硫磷	-	-	-	-	79.6	60.7
毒死蜱	-	-	0.35	0.22	69.9	88.4
对硫磷	0.65	117	306	38.3	71.6	95.8
溴硫磷	-	0.21	0.94	-	71.2	76.1
稻丰散	-	-	-	-	133	108
杀扑磷	-	-	-	-	91.6	99.7

① “-”表示未检出。

4 结语

采用加速溶剂萃取技术提取土壤中有机磷农药残留,以大口径弹性石英毛细管柱($R_{\text{tx}} - \text{OPP2}$) - 气相色谱法 - 火焰光度检测器检测,实现了土壤

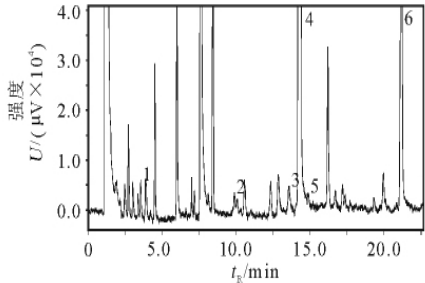


图 2 小白菜地土壤样品的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of OPPs in soil sample collected from peach garden

出峰顺序: 1—敌敌畏; 2—二嗪磷; 3—杀螟松; 4—对硫磷; 5—溴硫磷; 6—三苯基磷酸酯。

样品中 13 种有机磷农药的测定。优化了加速溶剂萃取条件及气相色谱分析条件,并对实际样品进行了测定。方法快速、灵敏、准确,可用于土壤样品中多种有机磷农药的测定。

5 参考文献

[1] GB/T 5009. 199—2003 蔬菜中有机磷农药和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测[S].

[2] 何森, 饶竹. 圆盘固相萃取富集 - 气相色谱法测定地表水中有机氯和有机磷农药[J]. 岩矿测试 2008 27 (1): 12 - 16.

[3] Albero B , Sánchez-Brunete C , Tadeo J L. Determination of organophosphorus pesticides in fruit juices by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 2003 , 51(24) : 6915 - 6921.

[4] Ahmad N , Bugueno G , Guo L , Marolt R. Determination of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits , vegetables and sediments [J]. *Journal of Environment Science and Health , Part B* , 1999 , 34(5) : 829 - 848.

[5] 王祎亚, 饶竹. 大口径毛细管柱气相色谱法测定水中 15 种有机磷农药[J]. 岩矿测试 2007 26(1) : 17 - 20.

[6] A rapid method for trace organophosphorus pesticides in drinking water [EB/OL]. <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5990-3158EN.pdf>.

[7] Chai A L K , Lau S. Determination of organophosphorous pesticide in vegetables by solid-phase extraction cleanup and gas chromatography [J]. *Pertanika Journal of Science & Technology* 2003 , 11(1) : 93 - 105.

[8] Lacassie E , Dreyfuss M F , Gaulier J M , Marquet P , Daguet J L , Lachatre G. Multiresidue determination method for organophosphorus pesticides in serum and whole blood by gas chromatography-mass-selective

- detection [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2001, 759 (1): 109-116.
- [9] Sattar M A. Fate of organophosphorus pesticides in soils [J]. *Chemosphere* 1990 20(3-4): 387-396.
- [10] 贲铁砚, 刘成亮. 超声波萃取 GC-MS 测定土壤中有机磷农药的方法探讨 [J]. 黑龙江环境通报 2007, 31(2): 27-28.
- [11] GB/T 14552-2003, 水、土壤中有机磷农药测定的气相色谱法 [S].
- [12] EPA Method 8141B, Gas chromatographic analysis of organophosphate compounds [S]. 1998.
- [13] 魏雪云, 孙为军, 李振国. 填充柱气相色谱法测定土壤中的六种有机磷农药 [J]. 当代化工, 2007, 36(2): 212-214.
- [14] US EPA Method 3545, Pressurized fluid extraction (PFE) [S].
- [15] 朱晓兰, 蔡继宝, 杨俊, 苏庆德. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤样品中的有机磷农药残留 [J]. 分析化学 2005 33(6): 821-824.
- [16] 孙欣阳, 顾海东, 秦宏兵. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中的有机磷农药 [J]. 化学分析计量, 2008, 17(6): 46-48.
- [17] Extraction of organophosphorus pesticides from soils by pressurized solvent extraction [EB/OL]. <http://www.appliedseparations.com/Applications/downloads/onePSE/pse203.pdf>.
- [18] Chuang J C, Hart K, Chang J S, Boman L E, Van Emon J M, Reed A W. Evaluation of analytical methods for determining pesticides in baby foods and adult duplicate-diet samples [J]. *Analytica Chimica Acta* 2001 444(1): 87-95.
- [19] 徐倩, 刘静明, 诸思燕, 楼国柱. 茶叶有机磷及菊酯类农药残留检测中净化处理的研究 [J]. 食品科学, 2005 26(29): 299-302.
- [20] 杨旭, 汤佳峰, 巢文军. 基质效应对有机磷农药测定的影响及其解决方法 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1368-1372, 1377.

欢迎订阅

欢迎投稿

欢迎刊登广告

《分析试验室》技术期刊

国内刊号: CN11-2017/TF

国际刊名代码 CODEN: FENSE4

国际标准刊号: ISSN 1000-0720

邮发代号: 82-431

国外代号: M848

广告经营许可证: 京西工商广字第 0038 号

《分析试验室》是中文核心期刊, 月刊, 大 16 开, 128 页, 国内外公开发行。

《分析试验室》1982 年创刊, 已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、药物、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析试验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨, 作者来自全国各行业生产、科研第一线; 已被列为全国中文核心期刊, 是中国科技论文统计用期刊、美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊, 中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库等国内外多家检索数据库、文摘收录, 影响因子连续多年居化学类前列。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学各领域的综合评述, 连续跟踪学术发展前沿。“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术交流会议。

2011 年《分析试验室》每期定价 18 元, 全年 12 期共 216 元。

全国各地邮局征订, 邮发代号 82-431。漏订的读者可直接与编辑部联系。

编辑部地址: 北京新街口外大街 2 号(邮编 100088)

电话: 010-82013328

E-mail: analysislab@263.net; ana-info@263.net