

土壤和沉积物中有机磷农药测定前处理方法探讨

陈蓓蓓

(上海市环境监测中心,上海 200030)

摘要:以土壤和沉积物中12种有机磷为研究对象,讨论制样、萃取、浓缩、净化等步骤所用不同前处理方法对有机磷测定的影响,提出应注意的操作细节,保证测定结果的准确性和稳定性。

关键词:有机磷农药;前处理方法;气相色谱法;土壤;沉积物

中图分类号:O652.6;O657.7⁺¹

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2014)03-0050-03

Research on Pretreatment Method of Organophosphorus Pesticides in Soil and Sediment

CHEN Bei-bei

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: Pretreatment methods of 12 organophosphorus pesticides (OPPs) in soil and sediment including sampling, extraction, concentration and purification were discussed. Influence of different pretreatment methods on determination of 12 OPPs was analyzed. Operation details were proposed to ensure the accuracy and stability of determination of OPPs in soil and sediment.

Key words: Organophosphorus pesticides; Pretreatment method; Gas chromatography; Soils; Sediment

有机磷农药(OPPs)是现有农药中品种最多、使用最广的一类,常被用作杀虫剂喷洒在果树、蔬菜上。大部分有机磷农药是急性中毒类农药,毒性较强,对人、畜的危害和损伤极大,因此土壤和沉积物中的有机磷农药已引起人们的重视^[1-7]。目前,测定土壤中有机磷农药的国内标准有《水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》(GB/T 14552-2003)^[8],国外标准主要有美国EPA 8141B^[9]和EPA 8270C^[10]。国内各类土壤质量标准^[11-12]中,均未包含有机磷农药的控制指标。

有机磷具有易分解、不稳定的特性,因此土壤和沉积物中有机磷农药测定的前处理步骤(包括制样、提取、净化、浓缩等)有较多需要注意的细节。文献[8]中没有细化前处理过程中的注意事项,使得分析人员在实际操作中难以保证有机磷农药测定的回收率和稳定性。今以土壤和沉积物中的12种有机磷为研究对象,讨论采用不同前处理方法对有机磷测定的影响,并重点提出应注意的操作细节,保证土壤和沉积物中有机磷测定的准确性和稳定性。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A型气相色谱仪,具火焰光度检测器;Fisher Scientific Model 500型探针式超声波提取仪;Dionex ASE-300型加速溶剂萃取仪;Zymark TurboVapII型氮吹浓缩仪;LC-Tech GPC Ultra 10836型凝胶色谱净化仪;Waters硅胶固相萃取小柱;Supelco弗罗里硅土固相萃取小柱;索氏提取器。

200 mg/L溶于正己烷的12种有机磷(包括甲拌磷、二嗪农、乙拌磷、异稻瘟净、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、稻丰散、丙溴磷、乙硫磷等)混合标准溶液,美国Accustandard;正己烷、丙酮、乙酸乙酯(农残级),美国Tedia;无水硫酸钠(分析纯),400℃下烘焙4h。

1.2 有机磷农药理化性质

收稿日期:2013-11-07;修订日期:2014-03-27

作者简介:陈蓓蓓(1983—),女,上海人,工程师,研究生,从事环境监测有机污染物分析工作。

有机磷农药多为磷酸酯类或硫代磷酸酯类化合物,属于半挥发性有机物,分子结构一般具有容易断裂的化学键,在酸性和碱性条件下能够水解。如甲拌磷、二嗪农、乙拌磷在中性条件下稳定,在碱性或酸性条件下易水解;毒死蜱、稻丰散、丙溴磷在碱性条件下易分解;乐果加热易转化为甲硫基异构体。

1.3 试验方法

取10.0 g土样,加入适量无水硫酸钠搅拌成流沙状。土壤中的有机磷农药采用合适的方法萃取(如索氏提取、加速溶剂萃取等),萃取液经合适的方法净化(如固相萃取小柱净化、凝胶色谱净化等)去除干扰物,浓缩、定容后进气相色谱仪(具火焰光度检测器)测定。

1.4 色谱条件

DB-1701毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);初始柱温60℃,以60℃/min升至180℃,再以10℃/min升至200℃,保持15 min,以10℃/min升至250℃,保持5 min;进样口温度240℃,不分流进样;检测器温度325℃;氮气流量1.2 mL/min,氢气流量3 mL/min,空气流量60 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 制样

由于有机磷农药易降解、不稳定,土壤和沉积物样品的制样方法对有机磷的回收率影响较大。取干物质含量分别为70%、50%和10%的土壤或沉积物样品各3份,加入有机磷混合标准溶液,使土样中有机磷质量比为20.0 μg/kg,再加入适量无水硫酸钠。试验表明,加入无水硫酸钠后立即搅拌的样品,12种有机磷的回收率均可达到75%以上;放置15 h或24 h后再搅拌的样品,有机磷组分不同程度地挥发或降解,尤其是甲拌磷、乙拌磷、毒死蜱、二嗪农的回收率只有50%以下,甚至完全损失。

虽然土壤加标样和实际土壤存在基体上的差异,试验无法完全模拟,但可说明含有有机磷的土壤样品,采样后应冷冻保存,文献[8]要求土壤样品在冷冻箱中于-18℃下保存。运至实验室后,7 d内分析完毕。对于含水量较高的样品,制样时可适当减少取样量。

2.2 提取

索氏提取是提取土壤中有机磷的经典方法,超

声波萃取是一种快速高效的有机物提取方法,加速溶剂萃取法(ASE)是近年来应用较广的有机物提取方法。以空白干土为基体的3份样品,分别加入有机磷混合标准溶液,使样品中有机磷质量比为10.0 μg/kg,萃取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂(体积比为9:1),用上述3种萃取方法分别处理样品,12种有机磷农药的回收率见表1。

表1 3种萃取方法的回收率 %
Table 1 Recoveries of 12 OPPs extracted by different extraction methods %

化合物	超声波萃取 ^①	索氏提取 ^②	ASE ^③
甲拌磷	66.3	73.9	78.3
二嗪农	87.8	85.1	85.3
乙拌磷	56.0	74.5	80.0
异稻瘟净	52.5	104	89.6
乐果	63.0	103	95.7
毒死蜱	91.0	82.2	89.6
甲基对硫磷	72.0	97.5	91.4
马拉硫磷	72.5	93.3	92.2
对硫磷	76.5	88.4	88.7
稻丰散	55.9	95.1	97.4
丙溴磷	69.8	100	90.5
乙硫磷	82.0	81.5	93.1

①功率500 W,萃取时间15 min;②萃取时间18 h;③80℃,1 500 Pa下加热5 min,静态5 min,循环3次。

试验表明:虽然探针式超声波萃取法快速简便,但有机磷易分解,在超声波的作用下,部分有机磷组分降解为异构体,造成回收率偏低,故不适用于部分有机磷的萃取;索氏提取和ASE对12种有机磷的萃取效率均可达到70%以上。索氏提取装置成本低,可溶剂用量大,提取时间长;ASE溶剂用量少,提取速度快,而对于污染较重的样品易产生管路堵塞的问题,且萃取仪成本较高。

2.3 浓缩

采用氮吹浓缩时,应注意浓缩液的体积。水浴温度35℃,当浓缩液体积为1.0 mL时,12种有机磷的回收率达到85%以上。当浓缩液体积减少至0.5 mL时,12种有机磷的回收率整体下降,个别组分损失严重,如甲拌磷、乙拌磷、稻丰散,这与不同物质的挥发性、饱和蒸气压和在溶剂中的溶解度有关。故萃取液浓缩到1.0 mL左右即停止。

2.4 净化

常用的净化方法有GPC法和SPE小柱法。GPC法虽然对大分子干扰物有较好的去除能力,自

动化程度高,但对小分子的去除能力有局限性,且成本高。SPE 小柱法为手工操作,成本低,易实行。

有机磷农药极性较大,反相萃取小柱不适用于有机磷的净化。分别采用两种正相萃取小柱(弗罗里硅土小柱和硅胶小柱)净化 12 种有机磷农药。用 5 mL 正己烷活化小柱,1 mL 浓缩液上样,用 5 mL 正己烷淋洗,15 mL 乙酸乙酯洗脱,回收率结果见表 2。

表 2 两种 SPE 小柱净化有机磷农药的回收率 %
Table 2 Recoveries of OPPs cleaned up on two kinds of SPE column %

化合物	硅胶小柱回收率		弗罗里硅土小柱回收率	
	淋洗阶段	洗脱阶段	淋洗阶段	洗脱阶段
甲拌磷	0	97.0	82.9	5.31
二嗪农	0	84.3	61.7	34.9
乙拌磷	0	88.0	77.5	5.79
异稻瘟净	0	112	0	75.5
乐果	0	107	0	84.7
毒死蜱	0	88.4	86.0	0
甲基对硫磷	0	86.5	0	71.3
马拉硫磷	0	104	0	79.8
对硫磷	0	85.3	19.4	53.4
稻丰散	0	84.7	24.0	58.9
丙溴磷	0	105	0	64.9
乙硫磷	0	94.1	72.6	16.4

试验表明:硅胶小柱可将 12 种有机磷很好地吸附在小柱上,使用正己烷淋洗去除弱极性干扰物,收集乙酸乙酯淋出液,12 种有机磷回收率均在 80% 以上;使用弗罗里硅土小柱,12 种有机磷不能全部被吸附,无法达到净化的目的。

此外,不同批次的 SPE 小柱净化效率存在差异,使用前需进行方法验证。同一种洗脱溶剂不能使每一种有机磷农药都获得良好回收率,如二氯甲烷-乙醚-丙酮(体积比为 6:3:1)对二嗪农的洗脱效率明显优于乙酸乙酯,而乙酸乙酯对甲拌磷的洗脱效率又明显优于二氯甲烷-乙醚-丙酮。因此,需针对目标化合物选择合适的洗脱溶剂。

沉积物样品萃取液通常较混浊,含有不少干扰物,使用 GPC 对沉积物基体加标样进行净化试验,基线干扰明显下降,12 种有机磷的回收率在 80% 以上。

虽然 GPC 对去除小分子干扰物有局限性,但可使用 GPC 和 SPE 小柱相结合的方法,以达到更好的净化效果。

3 结语

由于有机磷农药不稳定,测定土壤和沉积物样品中的有机磷时,应尽快取新鲜样加无水硫酸钠搅拌后分析。超声波萃取易造成有机磷的回收率偏低,不适用于有机磷的萃取,索氏提取和 ASE 法应根据实验室条件和样品分析的需求选择性使用。氮吹浓缩时,应注意浓缩体积对有机磷挥发损失的影响。硅胶小柱净化法净化效果良好,去干扰能力强。虽然 GPC 对大分子干扰物有较好的去除能力,但对小分子的去除存在局限性。

[参考文献]

- [1] 肖刚. 加速溶剂提取-气相色谱法同时测定土壤中的 22 种有机氯和有机磷农药[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6): 1033-1036.
- [2] 张莉, 李晓亚, 张永涛, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱测定土壤中有有机磷农药[J]. 理化检验(化学分册), 2013(2): 199-201.
- [3] 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.
- [4] 德吉, 次仁, 刘勇. 气相色谱-火焰光度法测定土壤中有有机磷农药残留[J]. 分析试验室, 2012, 31(3): 89-93.
- [5] SCHRECK E, GERET F, GONTIER L, et al. Development and validation of a rapid multiresidue method for pesticide determination using gas chromatography-mass spectrometry: A realistic case in vineyard soils[J]. Talanta, 2008, 77(1): 298-303.
- [6] 王凌, 牟瑛琳, 黎先春. 加速溶剂萃取-气相色谱/质谱(ASE-GC/MS)法测定近海沉积物中的有机磷农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(5): 769-771.
- [7] 朱晓兰, 蔡继宝, 杨俊, 等. 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, 33(6): 821-824.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 14552-2003 水、土中有有机磷农药测定的气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [9] US. EPA. Method 8141B. Organophosphorus compounds by gas chromatography capillary column technique[S]. Washington DC: US. EPA, 2007.
- [10] US. EPA. Method 8270C. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)[S]. Washington DC: US. EPA, 1996.
- [11] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [12] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

本栏目责任编辑 吴珊