

浊点萃取催化光度法测定蔬菜中的敌敌畏

刘正, 张晓霞*, 宋天琳

(长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 基于有机磷农药对过氧化氢氧化联苯胺反应的催化作用, 以敌敌畏为例, 用 Triton X-114 为萃取剂, 研究了该浊点萃取体系用于敌敌畏检测的特性。在 pH 值为 8.5 的氨缓冲溶液中, 过氧化氢与盐酸联苯胺在敌敌畏的催化作用下生成稳定的黄色配合物, 经浊点萃取测定其含量。配合物的最大吸收波长为 425 nm, 在 0 μg ~ 250 μg 范围内吸光值呈良好的线性关系, 相关系数为 0.999 8, 表观摩尔吸光系数 ϵ 为 $5.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 方法检出限为 22.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。用于 5 种蔬菜中敌敌畏的残留量分析, 平均加标回收率为 82.3% ~ 102%, $\text{RSD} \leq 8.9\%$ 。

关键词: 敌敌畏; 浊点萃取; 催化光度法; 蔬菜

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2013)04-0036-03

Cloud Point Extraction Catalytic Spectrophotometric Determination of Dichlorvos in Vegetables

LIU Zheng, ZHANG Xiao-xia*, SONG Tian-lin

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract: Based on the organophosphorus pesticides have a strong catalytic function on oxidization of hydrogen peroxide and benzidine, one study investigating of dichlorvos was performed. With the Triton X-114 as extractant, the characteristics of the cloud point extraction system in dichlorvos determination was studied. In pH 8.5 ammonia buffer solution, a stable yellow complex was formed in the reaction of catalytic of dichlorvos on hydrogen peroxide and benzidine. This complex was determined by cloud point extraction. The maximum absorption wave length is 425 nm. In the range of 0 μg ~ 250 μg , the linear relationship of the absorbance values is good. The relation coefficient is 0.999 8. The molar absorbance coefficient is $5.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The method detection limit of 22.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ was measured. On determination for dichlorvos in five kinds of vegetables, the average spiked recoveries were 82.3% ~ 102%, $\text{RSD} \leq 8.9\%$.

Key words: Dichlorvos; Cloud point extraction; Catalytic spectrophotometric; Vegetables

目前测定有机磷农药的方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[1-2]、酶活性抑制法^[3-4]、分光光度法^[5]等。GC和GC-MS法虽然定量准确,但设备价格昂贵,样品前处理繁琐,对操作人员的要求较高;酶活性抑制法中常用的乙酰胆碱酯酶(AChE)的酶源主要来自猪脑、鸡脑、鼠脑、蝇头、电鳗和马血清等,提取需要大量时间且步骤繁琐,购买纯酶价格昂贵,而且酶的寿命短,使用受到限制。基于有机磷农药对过氧化氢与联苯胺反应的催化作用,以敌敌畏为例,表面

活性剂 Triton X-114 为萃取剂,建立了浊点萃取催化光度法测定有机磷农药的新方法。该方法与常规的分光光度法相比,灵敏度高,仪器价廉易普及,操作简单,测定成本低,萃取剂易回收,对环境无污染。

收稿日期: 2012-06-04; 修订日期: 2013-05-15

作者简介: 刘正(1987—),女,北京人,在读硕士,研究方向为浊点萃取光度分析。

* 通讯作者: 张晓霞 E-mail: zxx581219@yahoo.com.cn

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

722S型分光光度计,上海棱光技术有限公司;电热恒温水浴箱;PHS-3B型雷磁精密酸度计;RE-2000A型旋转蒸发器。

100 mg/L 敌敌畏标准溶液,农业部环境保护科研监测所研制;25.0 mg/L 敌敌畏标准工作溶液:取25.00 mL 100 mg/L 敌敌畏标准溶液,置于100 mL容量瓶中,用乙醇稀释至刻度;2 g/L 盐酸联苯胺溶液;10% 过氧化氢溶液;氨缓冲溶液(pH值为8.5);4% Triton X-114 溶液。

1.2 试验方法

在25 mL比色管中,加入25.0 mg/L 敌敌畏标准工作溶液3.00 mL,2 g/L 盐酸联苯胺溶液和 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液(pH值为8.5)各1.5 mL,10% 过氧化氢溶液3.0 mL,4% Triton X-114 溶液6.0 mL,用去离子水定容至25 mL。在75 °C 恒温水浴中加热35 min,取出冷却。将上层水相弃去,下层有机相稀释至5.00 mL,用1 cm比色皿,在425 nm 波长下,以试剂空白为参比,测量吸光值。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

取适量敌敌畏标准工作溶液显色、萃取后,以试剂空白溶液为参比,改变波长,测量吸光值,发现黄色配合物对试剂空白的最大吸收产生在420 nm ~430 nm 之间,见图1。因此,该试验选择425 nm 作为测量波长。

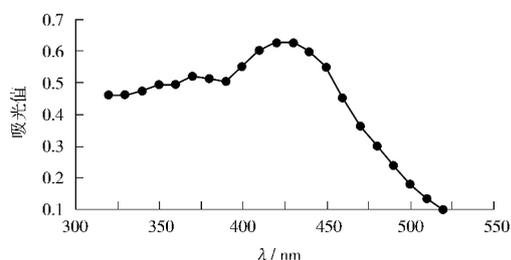


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum

2.2 pH 值的影响及缓冲溶液用量试验

在pH值1~10的范围内试验,结果表明,当pH值在1~8之间时,吸光值随pH值增加而增大;当pH值在8~9之间时,吸光值最大;当pH值

>9时,吸光值开始缓慢下降。因此,该试验选择pH值8.5为最佳条件。

pH值为8.5的 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液用量试验表明,当其加入体积在1.0 mL~1.7 mL之间时,吸光值基本不变。因此,该试验选择加入pH值为8.5的氨缓冲溶液1.5 mL。

2.3 显色剂用量的影响

在25 mL比色管中,加入25.0 mg/L 敌敌畏标准工作溶液3.00 mL, $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液(pH值为8.5)1.5 mL,固定过氧化氢溶液加入体积,改变盐酸联苯胺溶液加入体积。结果表明,随着盐酸联苯胺用量增加,吸光值增大,当其加入体积达到1.0 mL~2.0 mL时,吸光值最大。在上述体系中,固定盐酸联苯胺溶液加入体积为1.5 mL,改变过氧化氢溶液加入体积。结果表明,随着过氧化氢用量增加,黄色加深,当其加入体积达到1.0 mL~3.5 mL时,吸光值最大,超过3.5 mL时有沉淀产生。因此,该试验选择加入过氧化氢溶液3.0 mL。

2.4 表面活性剂用量的影响

Triton X-114的用量决定萃取分离的效果。试验了4% Triton X-114溶液用量对浊点萃取效率的影响,结果表明,当其加入体积在2.0 mL~4.5 mL范围时,吸光值随着体积增加而增大;当加入体积在4.5 mL~7.0 mL范围时,吸光值达到最大且变化平缓。因此,该试验选择加入4% Triton X-114溶液6.0 mL,此时体系中Triton X-114的体积分数为0.88%。

2.5 加热温度与时间的影响

当非离子表面活性剂水溶液被加热超过某温度时,溶液会出现浑浊和相分离,即浊点现象,此时黄色配合物溶解在有机相中而得到分离。分别在不同温度下进行加热时间试验,发现当温度低于70 °C时,溶液不分相,高于80 °C时有大量气体产生。在70 °C和80 °C的温度下加热时间超过35 min,两相分明,测得的吸光值最大。因此,该试验选择在75 °C下水浴加热35 min。

2.6 显色体系稳定性

在最佳试验条件下,测量了不同时间段的吸光值,结果表明,显色反应能瞬间完成,且生成的有色物质在3 h内,吸光值的变化 $\leq \pm 4\%$ 。

2.7 方法选择性试验

用该方法测定含有共存离子的3 mg/L 敌敌畏溶液,当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时,以下共存离子的允许

倍数分别为: Al^{3+} 、 Zn^{2+} (3 000); Na^{+} (750); Ca^{2+} (400); K^{+} (300); Mg^{2+} (100); Cu^{2+} (40); Fe^{3+} (5); MnO_4^- 、 BrO_3^- (0.2)。

杀虫双、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、氰戊菊酯及氨基甲酸酯类农药不干扰测定。由于大多数有机磷农药如敌百虫、乐果、氧化乐果等均对过氧化氢氧化联苯胺反应具有催化作用,所以也可以参照该方法分别测定。

2.8 标准曲线与检出限

在最佳试验条件下绘制标准曲线,结果显示,在 0 μg ~ 250 μg 范围内,敌敌畏催化过氧化氢 - 盐酸联苯胺的体系服从朗伯 - 比尔定律,表现摩尔吸光系数 ϵ 为 $5.3 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,回归方程为 $y = 0.0087x(\mu g) - 0.0082$,相关系数 r

$= 0.9998$ 。

对空白溶液平行测定 11 次,根据 $3\sigma/K$ 计算检出限为 22.2 $\mu g/L$ 。

2.9 样品分析

准确称取两组无农药菠菜、油菜、油麦菜、甘蓝、小白菜各 20 g,在其中一组蔬菜上分别喷洒 0.05 mg/kg、0.10 mg/kg、0.20 mg/kg 敌敌畏标准溶液后,将菜叶剪成 1 cm^2 左右的碎片,浸入 50 mL 丙酮溶剂中震荡提取、过滤,滤渣反复振荡提取 3 次,合并提取液,用旋转蒸发器浓缩至 10 mL 左右。同时,按上述方法处理另一组无农药蔬菜,用该试验确定的方法测定。上述样品均平行测定 5 次,计算 5 种蔬菜的敌敌畏加标回收率与 RSD,结果符合农药残留分析的要求,见表 1。

表 1 样品分析结果
Table 1 Sample assay result

样品	加标质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%					均值	RSD/%
		1	2	3	4	5		
菠菜	0.05	84.8	96.8	103	94.4	86.6	93.1	8.0
	0.10	101	102	104	101	102	102	1.0
	0.20	98.1	103	93.0	99.8	98.1	98.4	3.7
油菜	0.05	81.3	83.9	86.0	91.0	91.0	86.6	5.0
	0.10	80.6	90.1	85.3	88.9	91.3	87.2	6.4
	0.20	99.4	88.1	98.8	98.6	104	97.8	6.1
油麦菜	0.05	89.7	83.3	71.3	87.3	91.2	84.6	8.8
	0.10	83.6	83.7	92.3	96.3	92.3	89.6	6.4
	0.20	90.8	83.2	85.3	81.0	79.0	83.9	5.4
甘蓝	0.05	88.3	79.1	81.3	79.2	89.8	83.5	6.1
	0.10	86.6	78.9	79.4	92.4	95.0	86.5	8.5
	0.20	105	84.9	94.1	84.5	92.4	92.2	8.9
小白菜	0.05	90.1	82.0	88.5	82.6	89.1	86.5	5.4
	0.10	85.4	87.1	87.1	81.5	74.6	83.1	6.4
	0.20	80.9	85.2	82.3	84.8	78.4	82.3	3.4

3 结语

浊点萃取催化光度法是一种灵敏、简单、环保的检测方法,测定灵敏度比常规的分光光度法高。以 Triton X - 114 为萃取剂,无毒、无味、不挥发,对实验操作人员和环境不造成危害,且其密度较高,有利于相分离,易回收,萃取 1 次的用量仅 0.2 mL 左右。使用的仪器价格低廉,对于蔬菜样品中敌敌畏的测定,准确度与精密度均能满足检测要求,其他有机磷农药也可参照该方法测定。

[参考文献]

[1] 朱观良,王臻,吴诗剑,等. 两种凝胶色谱在农药残留分析中

的应用比较[J]. 环境监测管理与技术,2012,24(1):47-49.

[2] 缪建军,张颖,吕天峰,等. 小体积液液萃取 - GC/MS 法测定地表水中有机磷农药[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(1):57-60.

[3] 赵人琤,陈景衡,杨俊. 生物酶技术与酶免技术在农残快速分析方面的应用与研究进展[J]. 中国卫生检验杂志,2002,12(5):640-641.

[4] 何颖,张涛,康天放. 蔬菜中有机磷农药残留的分光光度法快速检测[J]. 环境化学,2005,24(6):711-713.

[5] 周正义,印天寿,唐玉华. 催化光度法测定痕量敌百虫[J]. 分析化学,1996,24(10):1190.