

加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤和沉积物中23种有机氯农药

曾海龙, 颜伟贤, 车金水, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词

土壤; 23种有机氯农药; GC-ECD。

目标

本文基于《HJ 921-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法》, 采用赛默飞加速溶剂萃取仪提取, 缩短前处理时间, 硅酸镁固相萃取柱提高净化效率, 建立了土壤中23种有机氯农药GC-ECD检测方法。采用Chromeleon 7 软件进行数据采集和数据处理, 方便快捷。

引言

有机氯类农药 (OCPs) 是杀虫剂中使用最广泛的一大类, 这类农药化学性质稳定, 脂溶性大, 长期存在于水、土壤之中, 造成自然环境的严重污染, 世界各国对有机氯农药残留量都作了严格的限量要求。我国在20世纪80年代已禁用, 但许多农业土壤中仍有大量的残留, 严重影响众多农产品的品质。土壤中六六六、DDT或其它单个有机氯农药残留量的测定, 国内已建立了标准方法。本文采用加速溶剂萃取 (ASE 350) 和硅酸镁固相萃取柱净化, 大大缩短了样品的前处理时间, 提高了样品净化效率, 利用配备高灵敏度的电子捕获检测器的气相色谱仪同时分离检测23种有机氯农药残留量, 该方法简便快速, 准确灵敏。

仪器

Thermo Scientific™ TRACE 1310 气相色谱仪, 配ECD检测器, 包括:

-分流/不分流进样口;

- AI/AS1310 自动进样器;

Thermo Scientific Chromeleon™ 7.2.10数据处理系统;

Thermo Scientific ASE 350加速溶剂萃取仪, 配34mL萃取池。

耗材

Thermo Scientific™ 毛细管色谱柱TG-5 MS (30 m×0.32 mm×0.25 μm) (P/N 26098-1430)

Thermo Scientific™ 不分流衬管 (P/N UI 453A1925)

Thermo Scientific™ 低流失进样口隔垫 (P/N 31303233)

Thermo Scientific™ 气相色谱进样口石墨垫0.32mm (P/N 290VA192)

试剂与标准品

1) 无水硫酸钠: 分析纯;

2) 正己烷: 色谱纯;

3) 丙酮: 色谱纯;

4) 农药标准物质: α-六六六、六氯苯、γ-六六六、β-六六六、δ-六六六、硫丹I、艾氏剂、硫丹II、环氧七氯、外环氧七氯、o,p-滴滴伊、γ-氯丹、α-氯丹、反式-九氯、p,p'-滴滴伊、o,p'-滴滴滴、狄氏剂、异狄氏剂、o,p'-滴滴涕、p,p'-滴滴滴、顺式-九氯、p,p'-滴滴涕、灭蚁灵等23种有机氯农药标准物质。

5) 硅酸镁固相萃取柱: 1000 mg/6 ml。

混合标准工作液的制备

取适量标准储备液用正己烷稀释至浓度为10 μg/mL的混合标准工作溶液待用。

标准工作曲线溶液的制备

取混合标准液用正己烷稀释至浓度为5、10、20、50、100、200、500 µg/L系列点，供GC-ECD分析。

样品制备

(1) 提取

称取10.0 g样品（精确到0.01 g）于100 mL烧杯中，加入5g硅藻土搅拌均匀，在34mL萃取池底部预填少量硅藻土，再将混合好的样品装入萃取池中铺平，再填少量硅藻土，最后盖上池盖，拧紧放入ASE350待测（10.0g样品对应大约6.0g硅藻土）。详细步骤参照HJ 783-2016的要求进行提取，丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂为提取溶剂。



典型色谱图

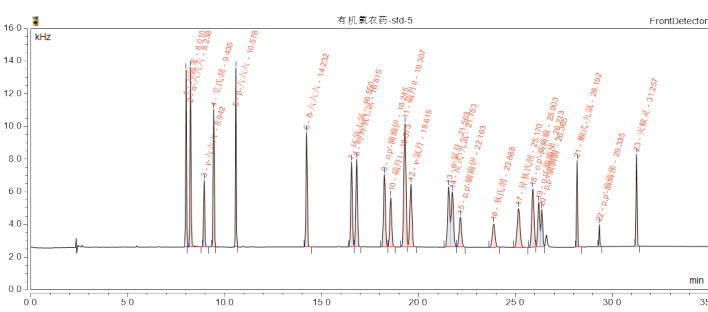


图1 标准溶液色谱图

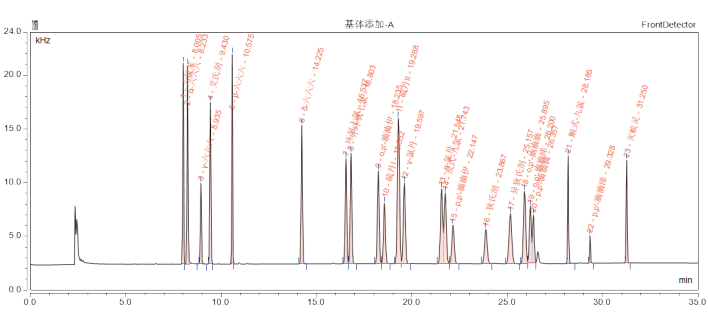


图2 空白溶剂色谱图

(2) 净化

用约8 ml 正己烷洗涤硅酸镁固相萃取柱，保持硅酸镁固相萃取柱内吸附剂表面浸润。用吸管将浓缩后的提取液转移到硅酸镁固相萃取柱上停留1 min 后，弃去流出液。加入2 ml 丙酮-正己烷（1+9）混合溶剂并停留1 min，用10 ml 小型浓缩管接收洗脱液，继续用丙酮-正己烷（1+9）混合溶剂洗涤小柱，至接收的洗脱液体积到10 ml 为止。将净化后的洗脱液浓缩并定容至1.0 ml，再转移至2 ml 样品瓶中，待分析。

GC-ECD仪器条件

色谱柱：TG-5MS（30 m×0.32 mm×0.25 µm）；进样口温度：260℃；升温程序：初始温度为100℃，以80℃/min升至180℃，保持9min，以40℃/min升至200℃，保持15min，以20℃/min升至270℃，保持6min；载气：氮气（纯度≥99.999%）；载气流速：1.0 mL/min；进样量：1 µL；检测器ECD温度：300℃；尾吹气：15mL/min。

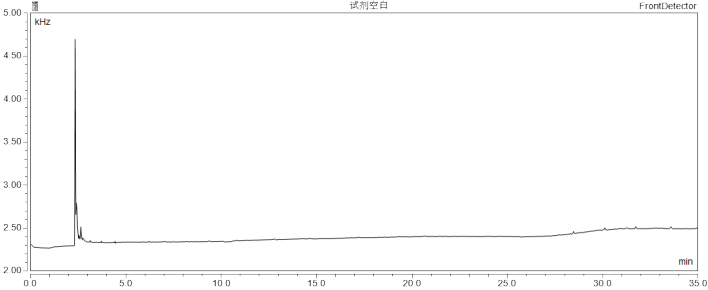


图3 样品加标色谱图

方法学验证结果

配置标准溶液工作曲线，各浓度分别为：5、10、20、50、100、200、500 µg/L系列点，考察组分的线性。实验结果表明各组分相关系数R2在0.998~0.9999之间，线性关系良好。加标回收率在75.51~115.55%之间，200µg/L连续6针峰面积相对标准偏差（RSD）在1.12~4.26%之间，检出限最低达0.05µg/L。

表1 方法学验证数据

化合物	保留时间	线性相关系数R2	添加回收率 %			检出限µg/L	200µg/L连续6针RSD%
			20µg/L	50µg/L	200µg/L		
六氯苯	8.005	0.99921	116.40	105.79	104.55	0.22	2.21
α -六六六	8.233	0.99854	101.01	103.27	103.57	0.05	2.01
γ -六六六	8.933	0.99957	107.69	114.70	95.85	0.19	2.35
艾氏剂	9.428	0.99942	109.94	103.31	102.66	0.18	2.22
β -六六六	10.573	0.9998	119.99	109.45	104.45	0.13	1.87
δ -六六六	14.223	0.9999	100.90	98.03	98.71	0.35	1.42
环氧七氯	16.542	0.99924	94.31	93.92	94.85	0.43	1.28
外环氧七氯	16.803	0.99937	94.70	94.44	95.28	0.41	1.27
o,p'-滴滴伊	18.233	0.99953	90.71	92.52	92.89	0.49	1.25
硫丹Ⅰ	18.558	0.99823	94.25	104.11	91.04	0.64	1.23
硫丹Ⅱ	19.297	0.99974	105.58	109.64	99.73	0.17	1.12
γ -氯丹	19.598	0.99836	92.07	98.17	92.41	0.33	1.29
α -氯丹	21.552	0.99911	90.51	96.43	90.27	0.35	1.55
反式-九氯	21.743	0.99867	84.57	84.84	90.38	0.42	1.25
p,p'-滴滴伊	22.155	0.99924	88.50	94.53	87.91	0.65	1.4
狄氏剂	23.88	0.99904	79.83	81.46	87.38	1.09	3.38
异狄氏剂	25.165	0.99829	84.68	89.21	88.08	0.6	1.45
o,p'-滴滴滴	25.902	0.99843	86.90	90.66	89.95	0.53	1.58
o,p'-滴滴涕	26.215	0.99927	85.40	83.75	89.31	0.69	1.69
p,p'-滴滴滴	26.363	0.99874	75.51	85.45	89.21	0.89	2.07
顺式-九氯	28.187	0.99962	87.62	93.22	94.76	1.06	2.2
p,p'-滴滴涕	29.333	0.99865	110.61	99.86	102.11	3.49	4.26
灭蚁灵	31.255	0.99976	108.12	115.55	95.22	0.83	2.17

结论

本文基于《HJ 921-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法》，采用赛默飞加速溶剂萃取仪提取，缩短前处理时间，硅酸镁固相萃取柱提高净化效率，建立了土壤中23种有机氯农药GC-ECD检测方法。实验结果表明各组分在5 ~ 500µg/L浓度范围内线性相关系数R²在0.998 ~ 0.9999之间，线性关系良好。加标回收率在75.51 ~ 115.55%之间，连续6针峰面积相对标准偏差（RSD）在1.12 ~ 4.26%之间，检出限最低达0.05µg/L，各指标满足分析检测的要求。

参考文献

- [1] HJ 921-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法.
- [2] HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法.



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
S C I E N T I F I C