

土壤中有机氯农药分析测定方法的研究

张航

新疆维吾尔自治区矿产实验研究所

DOI:10.12238/eep.v6i5.1840

[摘要] 有机氯农药是农业生产中广泛使用的一类农药,其残留会对土壤环境和生态系统产生潜在风险。因此,准确测定土壤中有机氯农药的残留水平对于评估土壤环境质量和农产品安全至关重要。常用的方法包括气相色谱、液相色谱等,但这些方法操作步骤繁琐、提取效果不稳定、检出限较高等。因此,未来有必要针对土壤当中有机氯农药的分析测定方法进行研究,这具有重要意义。

[关键词] 土壤检测; 有机氯农药; 测定方法

中图分类号: S151.9 **文献标识码:** A

Study on the Analysis and Determination Methods of Organochlorine Pesticides in Soil

Hang Zhang

Xinjiang Uygur Autonomous Region Mineral Experimental Research Institute

[Abstract] Organochlorine pesticides are a class of pesticides widely used in agricultural production, and their residues pose potential risks to the soil environment and ecosystems. Therefore, accurate determination of organochlorine pesticide residue levels in soil is essential to assess soil environmental quality and agricultural product safety. The commonly used methods include gas chromatography, liquid chromatography, etc., but these methods have cumbersome operation steps, unstable extraction effects, and high detection limits. Therefore, it is necessary to study the analysis and determination methods of organochlorine pesticides in soil in the future, which is of great significance.

[Key words] soil detection; organochlorine pesticides; determination methods

引言

有机氯农药曾经广泛用于杀虫,但是这一类农药使用之后将会长期残留并且难以完成降解,属于比较典型的一类有机污染物。在这种情况下,为了更好的促进农作物可以在健康的土壤当中生长,就需要对有机氯农药分析测定方法进行研究与分析。

1 测定前样品处理技术

1.1 索氏萃取法

索氏萃取法是一种常用的分析测定土壤中有机氯农药含量的方法,其原理基于有机氯农药在有机溶剂中的溶解性和挥发性,通过提取和蒸馏来测定土壤样品中有机氯农药的含量。首先,需要将土壤样品进行样品制备处理,如去除杂质、破碎粉碎等,以确保样品的均匀性和代表性。将经过样品制备的土壤样品与适量的有机溶剂(如二氯甲烷、丙酮)混合,并进行震荡或搅拌,使有机氯农药从土壤中转移到有机溶剂中。将混合物进行离心分离,使有机溶剂与土壤分离开来。然后,收集上层有机溶剂溶液。对收集到的有机溶剂溶液进行浓缩,可以采用旋转蒸发仪等方法,将体积减小,浓缩有机氯农药。最后,通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)或气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)等方法进行定量

分析。这些仪器可以识别和测定各种有机氯农药的含量^[1]。

1.2 超声波萃取

超声波萃取法是一种常用的分析测定土壤中有机氯农药含量的方法,其原理基于超声波的机械震荡和热效应。通过超声波的作用,可以促进溶剂在土壤颗粒间的渗透和扩散,从而提高有机氯农药的提取效率。首先,需要将土壤样品进行样品制备处理,如去除杂质、破碎粉碎等,以确保样品的均匀性和代表性。选择适当的有机溶剂,如乙酸乙酯、甲醇等作为提取溶剂,并根据待测有机氯农药的特性进行优化。将经过制备的土壤样品与提取溶剂混合,在超声波萃取仪器中进行超声波处理。超声波的振荡会产生液体的崩解和剧烈运动,促进有机氯农药从土壤中释放到提取溶剂中。将经过超声波处理的溶液与固体分离开来,可以采用离心或者过滤等方法进行分离。收集上清液。对收集到的上清液进行浓缩,以减少溶剂体积,并浓缩有机氯农药。最后,通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)或气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)等方法进行定量分析。这些仪器可以识别和测定各种有机氯农药的含量^[2]。

1.3 微波萃取

将土壤样品通过筛网去除大颗粒杂质,并将其均匀地分散在一个密封容器中。向容器中加入适量的有机溶剂,如乙腈或甲醇。溶剂的选择应基于待提取的农药的特性和溶解度。根据农药的特性和方法要求,设置适当的微波萃取条件,包括温度、压力和时间等参数。将密封容器放入微波萃取仪中,并按照预设的条件进行微波辅助提取。取出容器后,将其冷却至室温,并使用离心机将固体颗粒和液相分离。将液相样品通过滤膜或滤纸过滤,以去除残余的固体颗粒。将过滤后的溶液用氮吹仪或旋转蒸发仪浓缩至一定体积,以浓缩目标农药的含量。最后,使用适当的分析方法(如气相色谱-质谱联用技术)对浓缩后的样品进行分析,以确定有机氯农药的类型和含量^[3]。

1.4 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)是一种高效的样品前处理方法,用于从固体样品中提取目标化合物。它利用高温和高压的条件,使溶剂快速穿过样品颗粒,从而实现快速、高效的提取。加速溶剂萃取利用高温和高压的条件,将液态溶剂转变为超临界状态或接近临界状态,具有较低的粘度和较高的扩散能力。在这种状态下,溶剂能够快速渗透和溶解样品中的目标化合物,提高提取效率。加速溶剂萃取通常使用自动化的加速溶剂萃取仪器,它包括一个加热系统、一个压力控制系统和一个溶剂流动系统。仪器可以同时处理多个样品,并且可以根据需要调节温度、压力和萃取时间等参数。

2 样品检测技术

2.1 气相色谱法

根据分析要求,选择合适的土壤样品前处理方法。常用的前处理步骤包括加速溶剂萃取、固相萃取、液液萃取等。确保提取过程中不会引入或损失目标化合物。对于有机溶剂萃取后的样品,通常需要将提取溶剂去除,以便进行进一步的处理和分析。常见的去溶剂方法包括旋转浓缩、氮吹、蒸发等。有机氯农药中的某些化合物可能需要进行衍生化反应,以增强其检测性能^[4]。衍生化常用的方法包括酯化、甲基化、乙酰化等。选择合适的气相色谱仪和色谱柱,根据目标化合物的特性和分析要求,设置适当的GC条件,包括温度程序、流速、进样量等参数。另外,将经过前处理的样品注射到气相色谱仪中进行分析。通常使用自动进样器或手动进样器进行精确和重复的进样。在预设的GC条件下,目标化合物会在色谱柱中发生分离。通过检测器(如质谱检测器、电子捕获检测器等)对目标化合物进行定性和定量测定。根据分析结果,进行数据分析和处理,计算有机氯农药的含量,并生成相应的分析报告。

2.2 气相色谱-质谱联用法

根据分析要求,选择适当的土壤样品前处理方法。常见的预处理步骤包括加速溶剂萃取、固相萃取或液液萃取等,以从土壤样品中提取目标化合物。对于经过萃取的样品,通常需要将提取溶剂去除,以便进一步处理和分析。常见的去溶剂方法包括旋转浓缩、氮吹或蒸发等。某些有机氯农药可能需要进行衍生化反应以提高其检测性能,衍生化常用的方法包括酯化、甲基化或乙

酰化等。选择合适的气相色谱仪和色谱柱,并根据目标化合物的特性和分析要求设置合适的GC条件,包括温度程序、流速、进样量等参数。对质谱仪进行设置和优化,包括离子源的选择、电离方式(如电子轰击离子化或化学电离)以及碎片检测器的选择等。将经过前处理的样品通过自动进样器或手动进样器注入到气相色谱-质谱联用仪器中进行分析,确保进样量准确和重复性好^[5]。在预设的GC条件下,目标化合物在色谱柱中发生分离,并进入质谱仪进行离子化和碎片检测。使用质谱仪对目标化合物进行定性和定量分析。根据分析结果,进行数据分析和处理,计算有机氯农药的含量,并生成相关的分析报告。

3 土壤中有有机氯农药分析测定方法优化策略

3.1 优化提取方法

有机氯农药通常是非极性物质,因此可以选择一种合适的非极性溶剂作为提取剂。常用的溶剂包括二氯甲烷、正己烷等。提取时间的长短会影响到提取效果,过短可能导致部分目标物质未能完全提取出来,而过长则会浪费时间和资源。可以通过尝试不同的提取时间,并结合后续的分析结果进行评估,确定最佳的提取时间。温度对提取效果也有一定影响,一般情况下,较高的温度可以加速目标物质从土壤中转移到溶剂中,但需要注意避免过高的温度导致目标物质降解。因此,可以尝试不同的提取温度,并结合分析结果进行评估,找到最适合的提取温度。超声波辅助提取是一种常用的提取方法,在优化提取方法时可以考虑使用超声波来增加提取效率。超声波的振动作用可以破坏土壤颗粒结构,促进目标物质的释放和迁移。

3.2 优化净化方法

首先,可以使用固相萃取,SPE是常用的土壤样品净化方法之一。在选择SPE柱时,可以根据目标物质的特性选择合适的固相材料,如正相、反相或其他亲水/疏水性材料。优化净化方法包括调整洗脱溶剂的组成和体积、样品通过SPE柱的流量等。其次,也可以使用液液萃取(Liquid-Liquid Extraction, LLE),LLE是另一种常用的净化方法。在土壤样品中添加合适的有机溶剂,将目标物质从土壤中萃取到有机溶剂中,然后分离两相并收集有机相进行进一步的分析。在优化净化方法时,可以尝试不同的有机溶剂、调整溶剂的比例以及提取次数。再次,还可以使用分子筛净化,分子筛是一种多孔吸附材料,具有良好的吸附性能。可以在土壤样品中加入分子筛,通过吸附有机氯农药分子来净化样品。优化净化方法包括选择合适的分子筛型号、调整分子筛与样品的接触时间和比例等。

3.3 优化色谱条件

首先,选择合适的色谱柱是优化色谱条件的关键。对于有机氯农药的分析,常用的色谱柱包括C18、C8和CN等反相色谱柱。根据目标分析物的性质和目标分离效果,选择具有良好保留和分离能力的色谱柱。其次,流动相组成对有机氯农药的保留和分离起着重要作用。可以尝试不同的有机溶剂(如甲醇、乙腈等)与水的比例,并进行温度梯度测试以确定最佳的流动相组成。此外,还可以添加一定量的缓冲剂或酸碱调节剂来改善分离效果。

再次,流速是影响分离效果和分析时间的关键参数。过高的流速可能导致目标化合物无法有效吸附在固定相上,而过低的流速则会延长分析时间^[6]。因此,需要通过试验确定最佳的流速,在保证分离效果的同时提高分析效率。同时,柱温对色谱分离也有一定影响。提高柱温可以加快分析速度,但可能会降低分离效果。因此,需要根据目标化合物的性质和分离要求,确定最适宜的柱温。最后,选择合适的检测器对于准确测定有机氯农药也很重要。常用的检测器包括紫外-可见吸收检测器、荧光检测器和质谱检测器等。根据目标化合物的特性选择适当的检测器,并进行相关参数的优化,以获得最佳的检测灵敏度和选择性。

3.4 优化质谱条件

根据待测有机氯农药的特性,选择适合的离子源。常用的离子源包括电喷雾离子源(ESI)和化学电离(CI)离子源。ESI适用于极性化合物的分析,而CI适用于较为非极性化合物的分析。根据待测有机氯农药的性质,选择合适的离子化方式。常用的离子化方式包括正离子模式(positive ion mode)和负离子模式(negative ion mode)。选择正确的离子化方式可以增加分析灵敏度和选择性。通过优化碎片反应条件,可以提高质谱信号强度和选择性。常见的碎片反应包括电子碰撞诱导解离(CID)、多级质谱(MS/MS)等。根据不同化合物的特点,调整碎片反应能量、碰撞气体流量等参数,以获得更好的碎片图谱。调整离子传输参数,如离子源温度、离子源电压和聚焦极电压等,可以改善质谱信号和峰形。

3.5 优化校准曲线

选择合适的有机氯农药标准品进行校准,确保标准品的纯度和稳定性,以获得准确的浓度值。根据待测有机氯农药在土壤中的浓度范围,选择适当的标准品浓度范围。包括低浓度、中等浓度和高浓度标准品,以覆盖待测样品中可能存在的浓度范围。由于土壤中存在复杂的基质干扰物,应选择与待测样品基质相近的基质作为校准曲线的基质。这样可以更好地模拟样品基质中的干扰效应,提高校准曲线的准确性和可靠性。根据分析需求和所使用的回归方程类型(线性、非线性等),确定校准曲线的点

数目。通常建议选取3-6个校准点,以确保曲线的拟合程度和线性范围。考虑使用内部标准物质来校正分析过程中的误差,提高测定的准确性和精确性。内部标准物质应与待测农药具有相似的性质,并且不与其他目标农药共存。选择合适的曲线拟合方法(如线性回归、二次多项式回归等),根据拟合结果评估校准曲线的拟合度和线性范围。进行必要的数据处理和统计分析,以确定最佳的校准曲线方程和相关参数。

4 结束语

土壤中有机氯农药分析测定主要包括预处理和检测两个环节,而在这两个环节当中,可以使用的检测分析方式往往多种多样。在实际检测的过程中,身为技术人员,必须要对有机氯农药分析测定方法进行全面分析,并且结合具体的待检测要求进行改善与优化。通过多方面的优化,可以从精密度、准确度、灵敏度三个指标进行改进和提升,这对有机氯农药检测效果提升具有重要作用和关键价值。

[参考文献]

- [1]王少伟,刘乔芳,于虎,等.气相色谱法测定土壤中有机氯农药的分析[J].四川环境,2022,41(06):213-218.
- [2]董儒.土壤中有机氯农药分析测定方法研究[J].化工设计通讯,2022,48(11):197-199.
- [3]陈玟.土壤中七氯等4种有机氯农药的QuEChERS快速分析方法探讨[J].大众标准化,2022,(15):186-188.
- [4]严朝朝,魏文婉,伍佳慧,等.基质固相分散萃取-气相色谱法测定土壤中有机氯农药含量[J].化工环保,2021,41(2):235-240.
- [5]刘玲玲,孟甜甜,董希良,等.固相萃取/气相色谱-质谱法对土壤中有机氯农药的分析及基质效应研究[J].分析测试学报,2020,39(5):646-651.
- [6]蔡灏兢,程雪刚,陈广银. QuEChERS-气相色谱法快速测定土壤中8种有机氯农药[J].环境监控与预警,2020,12(1):25-28,51.

作者简介:

张航(1989-),男,汉族,四川巴中人,硕士研究生,中级工程师,研究方向:岩石矿物、环境样品、食品等分析方法。