

直接进样法测定土壤中残留的滴滴涕^{*}

蒋 慧¹, 王正萍², 姚 红¹

(1. 南通大学 地理科学院, 江苏 南通 226007; 2. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要:运用瓦里安直接进样技术, 分析土壤中的滴滴涕农药残留。将风干过筛的待测土壤样品在平衡室里陈化一定时间, 取适量的土壤样品放入专门的微型进样瓶, 送入气相色谱, 利用进样口高温使得样品解吸进入色谱柱, 平行样品测定的相对误差为 1.58%, RSD 为 2.73%, 最低检测限 0.039 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 外标法进行定量确定 DDT 的含量, 加标回收率 80% ~ 105% 之间。

关键词:农药残留; 气相色谱; 土壤直接进样

中图分类号: X132

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2006)02-0046-02

近年来, 农药的使用导致了严重的土壤污染, 越来越受到公众的关注, 其分析技术的提高也受到高度重视^[1]。目前, 国内外对于土壤中残留的滴滴涕类农药普遍采用气相色谱法进行分析测定^[2,3]。通常需要样品的提取、浓缩、净化, 在预处理的过程中可能会造成样品的损失, 从而影响最终结果的准确性^[4,5]。理想的分析方法应价廉, 省时, 不用净化、萃取、脱溶剂及其它一些繁琐步骤, 仍可获得准确的定量结果^[6]。本文主要研究固体直接进样法, 该方法能实现固体颗粒样品直接进入色谱分析, 免去提取、净化、浓缩的步骤, 大大简化了预处理, 同时能够避免样品的损失。

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

1.1.1 主要仪器

varianCP3800 气相色谱仪, 配 ECD 检测器, 毛细管柱, DB-17, 长 30 m, 内径 0.25 mm, 液膜厚度 0.25 μm 。

1.1.2 主要试剂

DDT 标准溶液 (1.0 mg/mL), 丙酮 (已纯化), 土壤采自南京左位村。

1.2 实验装置

直接进样装置是由美国瓦里安公司所开发出

来的一种新的进样系统, 商品名为 Chromato-Probe^[7]。该装置的主要结构如图 1 所示。进样杆表面覆盖有耐高温硅树脂漆, 其作用是使表面钝化, 能够承受高温而不发生分解反应, 从而不会对样品的检测产生干扰。进样杆下端为用于盛放微型样品瓶, 样品瓶中可以根据分析需要装入液体、固体或浆状的样品。

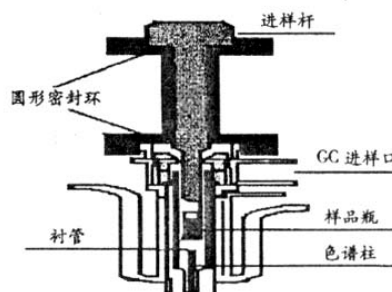


图1 直接进样装置

Fig.1 Direct sample introduction

1.3 标准样品的配制

风干过 100 目筛后的土壤 350 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 3 h, 制成空白样品后放入平衡室中 24 h。以丙酮为溶

剂, 配制浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L 的滴滴涕标准溶液, 精确称取 1.00 g 空白土壤样品 6

* 收稿日期: 2006-03-02

作者简介: 蒋 慧 (1981-), 女, 江苏南通市人, 硕士, 南通大学讲师。

份,分别加入 1.00 mL 的 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L 的滴滴涕标准溶液,充分振荡后置于通风橱内,陈化 2 h,放入 20 °C 平衡室平衡 24 h,得到浓度为 0.05 mg/kg、0.10 mg/kg、0.20 mg/kg、0.40 mg/kg、0.60 mg/kg、0.80 mg/kg 的标准土壤样品。

1.4 标准曲线的绘制

精确称取 6 个浓度水平的标准土壤样品各 10.0 mg,放入 DSI - 微型瓶中,快速送入气相色谱中,分析条件如下:高纯 N_2 做载气,流速:2 mL/min;进样口温度:230 °C;进样采用分流进样,分流比为 30:1;升温程序为 50 °C 保持 3 min,以 25 °C/min 的升温速率升温至 280 °C 并保持 10 min;ECD 检测器温度 280 °C。

1.5 样品的测定

将待测土壤样品风干过 100 目筛,放入平衡室内平衡 24 h 后取出。精确称取 10.0 mg 样品放入 DSI - 微型瓶中,送入气相色谱中,按照 1.4 中的条件分析,记录峰时间和面积。

2 结果讨论

图 2 为利用标准样品进样得到的色谱图,确定滴滴涕的出峰时间为 11.7 min。

定量分析采用外标法,根据 1.4 绘制出标准曲线如图 3 所示,浓度和峰面积大小呈现出比较好的线性关系,该工作曲线的线性方程为 $Y = (1E+07)X + 285\,744$,相关系数为 0.995 2。平行样品测定的相对误差为 1.58%,RSD% ($n=5$) 为 2.73%,加标回收率为 80% ~ 105%。以 3 倍噪声作为方法的检出限,得出最低检测限 0.039

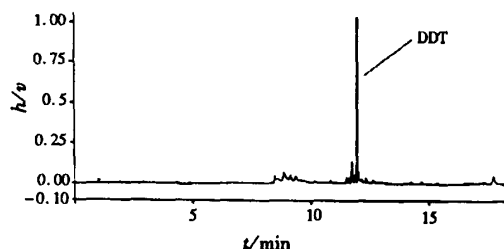


图 2 滴滴涕标准色谱图

Fig. 2 Chromatography drawing of DDT

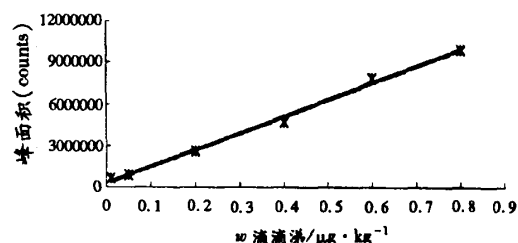


图 3 标准曲线

Fig. 3 Standard curve

μg/kg。与常规方法相比较,该方法定量快速简单,同时能够取得较好的准确度、精密度和灵敏度。

3 结论

通过上面的实验表明,采用土壤直接进样的方法,能够简化实验步骤,缩短分析时间,减少有机溶剂的使用量,并具有较好的精密度、准确度和灵敏度。直接进样法是一种崭新的无溶剂萃取分析方法,它的应用具有较大的潜力,特别是在农药残留分析中的应用还有待进一步的开发与完善。

参考文献:

- [1] 冯秀琼. 农药残留分析进展概况[J]. 农药, 1998, 37(2): 8 - 10.
- [2] 王超. 土壤及地下水污染研究综述[J]. 水利科技水电进展, 1996, 16(6): 1 - 4.
- [3] 华小梅, 单正军. 我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析[J]. 环境科学进展, 1996, 4(2): 33 - 35.
- [4] Chantz M M, Chesler S N. Supercritical fluid extraction procedure for the removal of trace organic species from solid sample [J]. Journal of Chromatography, 1986, 363: 397 - 401.
- [5] 肖俊峰, 郭容波, 陈吉平, 等. 固相萃取 - 气相色谱 - 电子捕获快速富集和检测海水中的有机氯农药[J]. 分析测试学报, 2005, 24(4): 70 - 73.
- [6] 汪军. 直接进样/气相色谱/串联质谱联用(DSI/GC/TMW)分析鸡蛋中的农药残留[J]. 世界农药, 2002, 24(3): 33 - 39.
- [7] Hongwu Jing. Pesticide Analysis with Pulsed - Flame photometer Detector and a Direct Sample Indruction Device[J]. Anal Chem, 1997, 69: 1426 - 1435.

(下转第 50 页)

Expression of main stress and main stress partial tensor in polar coordinate

DONG Xin¹, ZHU Yan - ning², QU Bo³, ZHANG Xiao - dong⁴

- 1. China United Northwest Institute of Engineering Design&Research, Sanxi Xi'an 710082, China;
- 2. Chinese Flight Test Establishment Base - construction, Sanxi Xi'an 710089, China;
- 3. The Company of Yuan - fang construction, Chinese Flight Test Establishment, Sanxi Xi'an 710089, China;
- 4. Machine - construction Company of Shanxi Province, Sanxi Xi'an 710032, China

Abstract: Based on the relation of polar coordinate and right - angle coordinate, a new method is proposed to induce the expression of the main stress and the main stress partial tensor in polar coordinate. The induced expression is compared with the one from the plastic mechanics teaching materials, which can help us resolve the problems in the polar coordinate simply and understand the characters of some mechanics significations.

Keywords: polar coordinate; right - angle coordinate; main stress; main stress partial tensor

(上接第 47 页)

Analysis of DDT in soil sample by direct sample introduction

JIANG Hui¹, WANG Zheng - ping², YAO Hong¹

- 1. School of Geographical Science, Nantong University, Jiangsu Nantong 226007, China;
- 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Jiangsu Nanjing 210094, China

Abstract: This paper studies, a new analytical method for the pesticide residue in soil sample. This method is based on a novel direct sample introduction instrument called ChromatProbe that enables extraction of free soil sample into GC. The authors keep the soil sample in the balancing chamber for some time, then put the sample into the tiny sample bottle which was sent into the GC and obtained the quantity of DDT in the soil.

Keywords: pesticide residues; GC; soil Direct Sample Introduction