

饮用水中五种有机磷农药残留的测定

刘庆学, 刘金巍, 孟志鑫, 王磊, 安彩秀, 孟建卫

(河北省地矿中心实验室, 河北保定 071051)

摘要:采用 C18 固相萃取 GC/FPD 法测定水中的 5 种有机磷农药残留, 用甲醇和水活化固相萃取柱, 二氯甲烷-正己烷洗脱, 定容 1.00 mL 上机测定; 讨论了萃取时间、洗脱体积、氢气流量等影响因素。此方法可用于饮用水中马拉硫磷、乐果、对硫磷、敌敌畏和甲拌磷的分析测定。

关键词:饮用水; 有机磷; 固相萃取; 测定

中图分类号: O661.1; TQ453.2^{*2}; O657.7^{*1}

文献标识码: A

固相萃取(SPE)是近年发展起来一种样品预处理技术, 由液固萃取和柱液相色谱技术相结合发展而来, 主要用于样品的分离、纯化和浓缩, 与传统的液液萃取法相比较可以提高分析物的回收率, 可有效地将分析物与干扰组分分离, 减少样品预处理过程; 使用有机试剂剂量较少, 可减轻对环境的污染^[1]。该实验使用固相萃取 GC-FPD 方法测定水中的马拉硫磷、乐果、对硫磷、敌敌畏和甲拌磷 5 种有机磷农药残留, 操作过程简单, 检出限低, 精密度好, 可用于饮用水中的 5 种有机磷农药残留的测定^[2]。

1 实验部分

1.1 主要仪器

6890N GC/FPD 气相色谱仪、20 位固相萃取装置(安捷伦科技有限公司); HGC-24 氮吹仪(北京康林科技有限公司); 500 mg C18 固相萃取柱(北京艾杰尔科技有限公司)。

1.2 主要试剂

马拉硫磷、乐果、对硫磷、敌敌畏和甲拌磷单标溶液, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 购自国家标准物质中心, 将马拉硫磷、乐果、对硫磷、敌敌畏和甲拌磷单标溶液配置成 50.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的甲醇混合标准储备液; 空白水, 瓶装乐百氏纯净水, 煮沸 30 min, 经检测无干扰峰; 甲醇、正己烷、二氯甲烷均为色谱纯, 重蒸; 无水硫酸

钠, 分析纯, 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤过夜。

1.3 实验方法

用甲醇和水各 10 mL 对 C18 固相萃取柱进行活化; 再取水样 500 mL, 以 160 mL/L 的速度通过 C18 固相萃取柱进行富集; 再用高纯氮气将 C18 小柱吹 5 min 至干。用二氯甲烷: 正己烷(V:V=9:1)洗脱 13 mL, 洗脱液用无水硫酸钠脱水 20 min, 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹定容至 1.00 mL, 上机测定。

1.4 仪器条件

柱温: 初始温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min。

气化室温度: 200 $^{\circ}\text{C}$, 柱前压 15.50 psi (1 psi = 6.89 kPa), 恒流模式不分流进样, 进样量 3 μL 。

色谱柱: DB-1701 (30.0 m \times 250 μm \times 0.25 μm), 载气(N_2)流量 1.3 mL/min。

FPD 检测器: 温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 氢气流速 80 mL/min; 空气流速 80 mL/min; 尾吹气流速 60 mL/min。

1.5 色谱图及工作曲线

分取一定量的混合标准储备液, 用甲醇逐级稀释至浓度分别为 0.10, 0.25, 0.75, 2.50, 12.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的工作溶液。按仪器条件上机测定, 以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标绘制工作曲线(图 1, 表 1)。

* 收稿日期: 2009-04-20; 修订日期: 2009-07-25; 编辑: 陶卫卫

作者简介: 刘庆学(1965—), 男, 河北晋州人, 高级工程师, 主要从事分析测试工作。

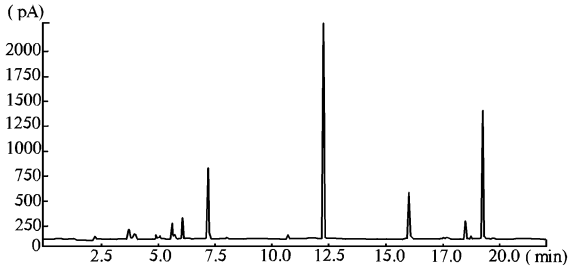


图1 5种有机磷色谱图

线性范围 序号 μg/mL	化合物 名称	线性方程	相关系 数 r
马拉硫磷	A = 1746.60C + 79.53	0.999	0.10 ~ 15.00
乐果	A = 3591.82C - 112.54	0.999	0.10 ~ 15.00
对硫磷	A = 5424.20C - 106.18	0.999	0.10 ~ 15.00
敌敌畏	A = 1468.65C + 38.10	0.999	0.10 ~ 15.00
甲拌磷	A = 7959.25C - 664.71	0.999	0.10 ~ 15.00

2 结果与讨论

2.1 氢气流量

FPD 是利用富氢火焰使含硫、磷原子的有机物分解,形成激发态分子,当它们回到基态时,发射出一定波长的光,此光强度与被测定组分的量成正比。O₂/H₂ 比例是影响 FPD 响应值最关键的参数^[3],故该实验考察了空气流量为80 mL/min,氢气流量在各时段各化合物的响应(图2)。

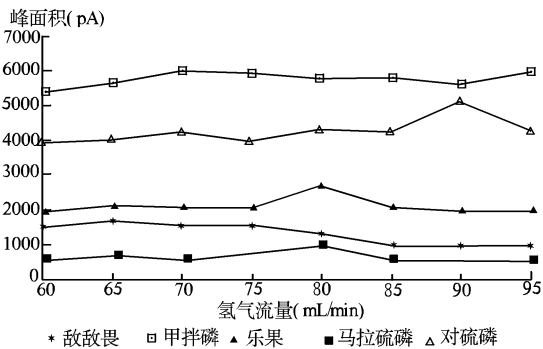


图2 氢气流量对响应的影响

从图2可知氢气流量在70~85 mL/min时大部分目标化合物响应较高且稳定,故该实验选择氢气流量为80 mL/min。

2.2 萃取时间

固相萃取需要处理大体积的水样,在满足测定要求情况下应尽量提高处理速度,缩短处理时间,该实验考察了500 mL水样不同萃取时间的回收率。在水中加入适量标准使其浓度为1.20 μg/L,按实验方法处理测定(图3)。

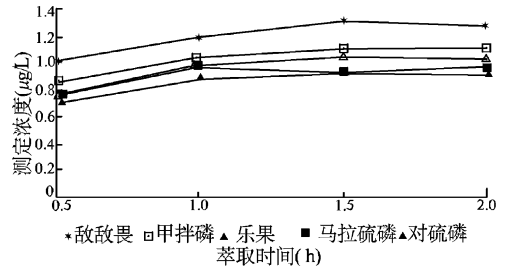


图3 不同萃取时间的影响

从图3可知,萃取时间在1~1.5 h内各化合物的萃取效率随着时间的延长而增加,为了加快处理速度该实验确定500 mL水样通过固相萃取柱时间为(80 ± 10) min。

2.3 流出曲线

该实验采用C18填料反相萃取富集水中有机磷,采用二氯甲烷:正己烷(V:V = 9:1)洗脱^[4,5]。在水中添加一定量的目标化合物按实验方法处理测定,每3.0 mL洗脱液测定1次,试验了不同洗脱体积的洗脱质量与总洗脱质量的关系(图4)。

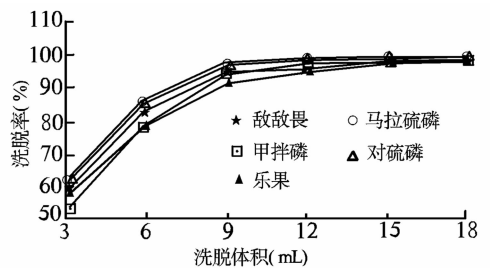


图4 流出曲线

从图4可知,5种有机磷在洗脱体积为12~18 mL时各个化合物洗脱接近完全,该实验确定洗脱体积为13 mL。

2.4 方法回收率和精密度

在2份500 mL水中分别添加一定量的标准物溶液使其浓度为0.50 μg/L和10.00 μg/L,按实验方法处理测定,考察方法不同浓度下的回收率和精密度(表2)。

表2 方法回收率和精密度

化合物	测定值($\rho/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)						平均值	回收率(%)	RSD(%)
敌敌畏	0.49	0.51	0.61	0.60	0.51	0.53	0.55	109.5	7.94
	0.62	0.55	0.50	0.56	0.55	0.54			
甲拌磷	0.41	0.45	0.40	0.47	0.44	0.44	0.43	86.3	6.61
	0.42	0.39	0.45	0.48	0.40	0.43			
乐果	0.41	0.43	0.48	0.41	0.38	0.42	0.42	83.3	6.00
	0.42	0.43	0.39	0.40	0.41	0.42			
马拉硫磷	0.34	0.43	0.48	0.40	0.38	0.43	0.41	82.2	8.40
	0.40	0.41	0.42	0.44	0.39	0.41			
对硫磷	0.43	0.44	0.51	0.44	0.43	0.50	0.47	93.3	6.98
	0.52	0.45	0.46	0.47	0.50	0.45			
敌敌畏	9.94	9.72	10.08	10.68	10.70	10.20	10.24	102.4	2.86
	9.99	10.25	10.52	10.28	10.38	10.15			
甲拌磷	7.62	7.84	7.20	7.66	7.48	7.65	7.62	76.2	2.22
	7.85	7.51	7.68	7.58	7.68	7.67			
乐果	7.86	7.68	7.88	8.12	8.02	8.01	7.93	79.3	1.76
	7.95	7.87	7.69	7.99	8.01	8.10			
马拉硫磷	9.90	10.08	11.20	11.67	12.00	11.21	10.80	108.0	6.21
	10.25	11.05	9.98	10.59	10.68	11.00			
对硫磷	9.82	9.64	9.84	10.10	10.34	9.99	9.94	99.4	2.13
	9.58	10.05	10.10	9.85	9.88	10.05			

2.5 检出限

以3倍S/N计算方法检出限(表3)。

表3 方法检出限($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

化合物	敌敌畏	甲拌磷	乐果	马拉硫磷	对硫磷
检出限	0.017	0.019	0.025	0.016	0.023

2.6 结果验证

采用空白加标的方法(加标浓度10.00 $\mu\text{g}/\text{L}$)按GB/T5750.9-2006中4.2部分和该方法进行样品处理测定,结果如表4。

表4 样品分析结果($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

化合物	敌敌畏	甲拌磷	乐果	马拉硫磷	对硫磷
测定结果	10.51	9.85	8.35	8.23	9.26
国标	9.85	8.54	9.01	9.25	8.57

3 结语

该方法采用C18固相萃取GC/FPD测定水中5种有机磷农药残留,方法处理程序简单,使用有机试

剂较少,可减少有机试剂对环境的污染。低浓度实验的精密度(RSD)为6.0%~8.4%,回收率为82.2%~109.5%;高浓度实验的精密度(RSD)为1.76%~6.21%,回收率为76.2%~108.0%,方法检出限为0.016~0.025 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。此方法可用于一般水体中马拉硫磷、乐果、对硫磷、敌敌畏和甲拌磷的分析测定。

参考文献:

- [1] 祁静. 有机磷中毒的急救与护理: 有机磷中毒的种类、症状及诊断[J]. 实用护理, 1994, (6): 2-3.
- [2] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S].
- [3] 何淼, 饶竹. 圆盘固相萃取富集: 气相色谱法测定地表水中有机氯和有机磷农药[J]. 岩矿测试, 2008, (1): 18-22.
- [4] 季玉玲, 王圣田, 张乔, 等. 气相色谱法测定水中有机氯、有机磷和氨基甲酸酯多农药残留[J]. 色谱, 1992, (2): 37-39.
- [5] 周芳, 孙成, 钟明, 等. 固相萃取毛细管气相色谱法分析水中有机磷农药残留[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(2): 151-153.

Residues Determination of Five Kinds of Organic Phosphorus Pesticide in Drinking Water

LIU Qing - xue, LIU Jin - wei, MENG Zhi - xin, WANG Lei, AN Cai - xiu, MENG Jian - wei
(Hebei Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Hebei Baoding 071051, China)

Abstract: By using the method extracted organic phosphorus pesticide used C18 and detected with GC/FPD, five kinds of organic phosphorus pesticide residues in drinking water are determined. C18 was activated by methanol/water and eluted with chloride / n - hexane, the measured volume was 1.00mL. The extraction time, elution volume and the hydrogen flow rate were discussed as well. This method can be used for the determination of malathion, dimethoate, parathion, phorate and dichlorvos in drinking water.

Key words: Drinking water; organic phosphorus; determination