

文章编号: 0254-5357(2008)01-0012-05

国土资源地质大调查分析测试技术专刊

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

何 森^{1,2}, 饶 竹^{1*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 长庆油田油气工艺技术研究院, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用环境友好的圆盘固相萃取新技术富集水体中有机氯农药和有机磷农药, 分别用微池电子捕获检测器(μ ECD)和火焰光度检测器(FPD)气相色谱法检测, 实现了水中有机氯和有机磷农药残留物的测定。结果表明, 16 种有机氯农药的平均回收率为 64.7% ~ 102%, 精密度(RSD, $n=6$)为 2.9% ~ 15%; 13 种有机磷农药的平均回收率为 65.9% ~ 104%, 精密度(RSD, $n=6$)为 1.7% ~ 17%。方法快速、灵敏、低污染, 可用于水体中多种有机氯农药和有机磷农药的残留分析。

关键词: 气相色谱法; 有机氯农药; 有机磷农药; 圆盘固相萃取

中图分类号: O657.71; S482.32; S482.33 **文献标识码:** A

Gas Chromatographic Determination of Organochlorine and Organophosphate Pesticides in Surface Water Samples with Solid Phase Disk Extraction

HE Miao^{1,2}, RAO Zhu^{1*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Oil & Gas Technology Research Institute of Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, China)

Abstract: The organochlorine and organophosphate pesticide residues in water samples were extracted by solid phase extraction disks and determined by GC- μ ECD and GC-FPD. The results show that the average recoveries of 16 organochlorine pesticides for 1 L water samples were 64.7% ~ 102% with precision of 2.9% ~ 15% RSD ($n=6$). The average recoveries of 13 organophosphate pesticides for 1 L water samples were 65.9% ~ 104% with precision of 1.7% ~ 17% RSD ($n=6$). The method can be applied to the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in surface water samples with the advantages of rapidity, high sensitivity and low pollution.

Key words: gas chromatography; organochlorine pesticide; organophosphate pesticide; solid phase disk extraction

收稿日期: 2007-06-25; 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国土资源部地质大调查项目资助(200120190107-05)

作者简介: 何森(1982-), 女, 宁夏石嘴山市人, 硕士, 分析化学专业。E-mail: miaohe_82@yahoo.com.cn。

通讯作者: 饶竹(1962-), 女, 四川南充市人, 研究员, 从事有机地球化学工作。E-mail: raozhu99@sohu.com。

有机氯农药曾在世界范围内大量应用,因其在环境中的高稳定性、高生物累积性被认为是主要的持久性有机污染物(POPs)。有机氯农药的半衰期大概为2~20年^[1],可长期残留在环境中,并通过生物富集和食物链的作用,对人类的身体健康产生重大危害^[2]。因此,从20世纪70年代起,很多国家对高残留有机氯农药普遍加以禁止生产和使用,其后有机磷农药(OPPs)作为最重要的一类杀虫剂,其用量大幅度上升^[3];但是许多有机磷农药的毒性比有机氯农药增加了十倍甚至百倍,而且对硫磷、氧化乐果、毒死蜱、乐果及敌百虫等还具有“三致”(致癌、致畸和致突变)毒性危害^[4]。因而有机氯农药和有机磷农药的分析研究越来越被环境工作者关注^[5-6],建立简便、快速的农药残留分析方法已成为目前农残分析的热点之一。

提取水中有机氯农药的方法主要有液-液萃取法^[7]、固相萃取法(SPE)^[8-9]、固相微萃取法^[10]、单滴溶剂萃取法^[11];水中有机磷农药残留的提取也主要采用液-液萃取^[12]、固相萃取^[13]、固相微萃取^[14]等。液-液萃取法是水中有机污染物提取的经典方法,该法稳定、可靠;但萃取步骤繁琐,耗时长,有机溶剂用量大,易对人和环境造成污染。圆盘固相萃取法是近年来出现的液体样品前处理新技术,它具有操作简单、流程短的特点,样品处理时间由液-液萃取的几小时缩短至不到一小时,同时有机溶剂用量由一百多毫升缩小至十几毫升,符合快速、高效、低污染的样品前处理方向。本文选用快速、高效、低污染的圆盘固相萃取新技术对水中有机氯农药和有机磷农药同时进行富集处理,分别测定,提高了分析效率。

1 实验部分

1.1 仪器和装置

GC-2010气相色谱仪(日本岛津公司),配火焰光度检测器(FPD);6890NGC气相色谱仪(美国安捷伦公司),配微池电子捕获检测器(μ ECD);圆盘固相萃取设备(美国SUPELCO公司);ENVI-18DSK固相萃取圆盘(美国SUPELCO公司);直径47 mm,厚度0.6 mm;HT-8色谱柱(澳大利亚SGE公司):25.0 m \times 220 μ m \times 0.25 μ m;Rtx[®]-OPP2色谱柱(美国RESTEK公司):30.0 m \times 0.53 mm \times 0.5 μ m;Rtx[®]-CLPesticides色谱柱(美国RESTEK公司):30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m。

1.2 标准和主要试剂

16种有机氯农药标准购自国家标准物质研究中

心;13种有机磷农药标准品来源于农业部环保监测所。根据农药各组分在仪器上的响应情况,取不同量的标准储备液,用正己烷稀释成混合标准使用液。甲醇(HPLC级)、丙酮(农残级)、正己烷(农残级)。

1.3 气相色谱条件

1.3.1 有机氯农药分析

升温程序:起始温度70℃,保持1 min;以10℃/min升至230℃;再以5℃/min升至265℃;然后以8℃/min升至320℃,保持3 min。进样口温度270℃;检测器温度322℃;柱前压83.3 kPa;进样方式:不分流进样;进样体积1 μ L。

1.3.2 有机磷农药分析

升温程序:起始温度120℃;以10℃/min升至200℃,保持5 min;再以10℃/min升至250℃,保持2 min。进样口温度220℃;检测器温度280℃;吹扫流量3.0 mL/min;柱前压34.5 kPa(5.0 psi);空气流量82.0 mL/min;氢气流量90.0 mL/min;进样方式:不分流进样;进样体积4 μ L。

1.4 实验方法

1.4.1 液-液萃取步骤

将水样转移至分液漏斗中,加入50 mL二氯甲烷振荡萃取水样,振荡10 min后静置分层,接取有机相,之后将二氯甲烷用量改为25 mL,重复上述操作两次,合并3次萃取液,将萃取液脱水浓缩,用正己烷定容至1.0 mL,备GC测定。

1.4.2 圆盘萃取步骤

将5 mL丙酮倒入蓄水器,立刻在低真空状态下抽滤5 min;分别加入5 mL甲醇和5 mL试剂水,继续在低真空状态下抽滤,待圆盘表面暴露空气前将水样倒入蓄水器中,调整真空度使样品流速保持75~100 mL/min,待水样全部通过圆盘后,继续低真空状态下抽滤5 min;最后将5 mL丙酮、10 mL正己烷淋洗液依次倒入圆盘,低真空状态下抽滤,用收集瓶收集淋洗液。待淋洗液收集完成后,静置分层,将分层后的有机相转移至浓缩瓶中,N₂吹浓缩有机相,最后正己烷定容至1.0 mL,备GC测定。

2 结果与讨论

2.1 圆盘萃取与液-液萃取对比

采用圆盘固相萃取富集水中有机氯农药和有机磷农药,并与液-液萃取进行了对比。实验重复3次,表1结果表明,圆盘固相法对有机氯农药和有机磷农药各组分平均回收率(\bar{R})均高于60%;而液-液萃取法对敌敌畏和速灭磷等有机磷农药的

回收率严重偏低。本文选用圆盘固相法富集水中有机氯农药和有机磷农药。

2.2 洗脱剂选择

洗脱剂直接影响被分析物的萃取效率。洗脱剂极性太强,会洗下一些更强保留的杂质组分;溶剂极性太弱,可能无法把待测组分完全洗脱下来。从反相 SPE 上洗脱被吸附的化合物,一般采用非极性溶剂来增强对待测组分的溶解能力,使其从

SPE 吸附剂上解析下来。本实验分别比较了正己烷(非极性)和二氯甲烷(弱极性)作洗脱剂时对有机氯农药和有机磷农药回收率的影响。表 1 结果表明,二氯甲烷对六氯苯和七氯的洗脱效果不佳,正己烷对 16 种有机氯农药和 13 种有机磷农药都有良好的洗脱效果。同时由于二氯甲烷极性相对校正己烷强,容易将更多的杂质洗脱出来。故实验选用正己烷作洗脱剂。

表 1 萃取方式和洗脱剂对有机氯农药和有机磷农药回收率的影响^①
Table 1 Effect of extraction mode and eluting solutions on recovery of organochlorine and organophosphorus pesticides

有机氯农药	平均回收率 $\bar{R}/\%$			有机磷农药	平均回收率 $\bar{R}/\%$		
	圆盘萃取 (正己烷)	圆盘萃取 (二氯甲烷)	液-液萃取 (二氯甲烷)		圆盘萃取 (正己烷)	圆盘萃取 (二氯甲烷)	液-液萃取 (二氯甲烷)
α -666	97.9	105.1	117.8	敌敌畏	87.1	78.5	未检出
六氯苯	96.3	65.8	102.1	速灭磷	82.9	99.2	未检出
γ -666	100.2	96.2	81.9	甲拌磷	66.4	66.5	94.8
β -666	93.1	107.5	78.7	二嗪磷	77.0	80.7	89.2
δ -666	95.0	87.4	70.4	异稻瘟净	97.9	91.7	113.0
七氯	98.9	64.8	74.0	甲基对硫磷	91.2	91.4	115.7
艾氏剂	100.9	89.3	71.6	杀螟松	89.5	92.2	115.9
环氧七氯	98.9	90.0	78.6	马拉硫磷	85.5	83.7	104.4
α -氯丹	102.6	83.7	80.7	毒死蜱	88.4	89.8	107.7
γ -氯丹	100.4	82.6	110.3	对硫磷	88.8	95.4	110.0
p,p' -DDE	102.5	86.1	89.6	溴硫磷	91.0	91.1	108.4
狄氏剂	101.3	87.8	120.6	稻丰散	86.1	75.2	103.2
异狄氏剂	95.3	88.9	80.9	杀扑磷	83.6	77.7	105.7
p,p' -DDD	95.4	87.1	70.6				
o,p' -DDT	97.2	91.0	80.0				
p,p' -DDT	82.8	88.1	73.7				

① 测定次数 $n=3$ 。

2.3 色谱条件优化

由于 FPD 检测器对有机磷具有高选择性、响应灵敏、干扰少、可以不需净化等优点;而 ECD 检测器对电负性强的含氯化合物有非常高的响应值,故本文选用 GC- FPD 测定有机磷农药,GC- ECD 测定有机氯农药。

本文对有机氯农药检测时所使用的毛细管柱进行了优化。图 1b 是使用专用毛细管柱 Rtx[®]- CLPesticides 分析 16 种有机氯农药时得到的气相色谱图,从图中可以看出, δ -666 和七氯无法实现完全基线分离;而使用 HT-8 毛细管色谱柱时(图 1a),16 种有机氯农药都可以完全分离。故本文选用 HT-8 毛细管色谱柱作为有机氯农药分析柱。

大口径毛细管柱是提高检测灵敏度的一个有效方法。本实验选用了内径为 0.53 mm 大口径有机磷分析专用毛细管柱 Rtx[®]- OPP2,将有机磷的进样量由通常的 1 μ L 提高到 4 μ L,显著提高了检测灵敏度(检测灵敏度提高近 4 倍)。

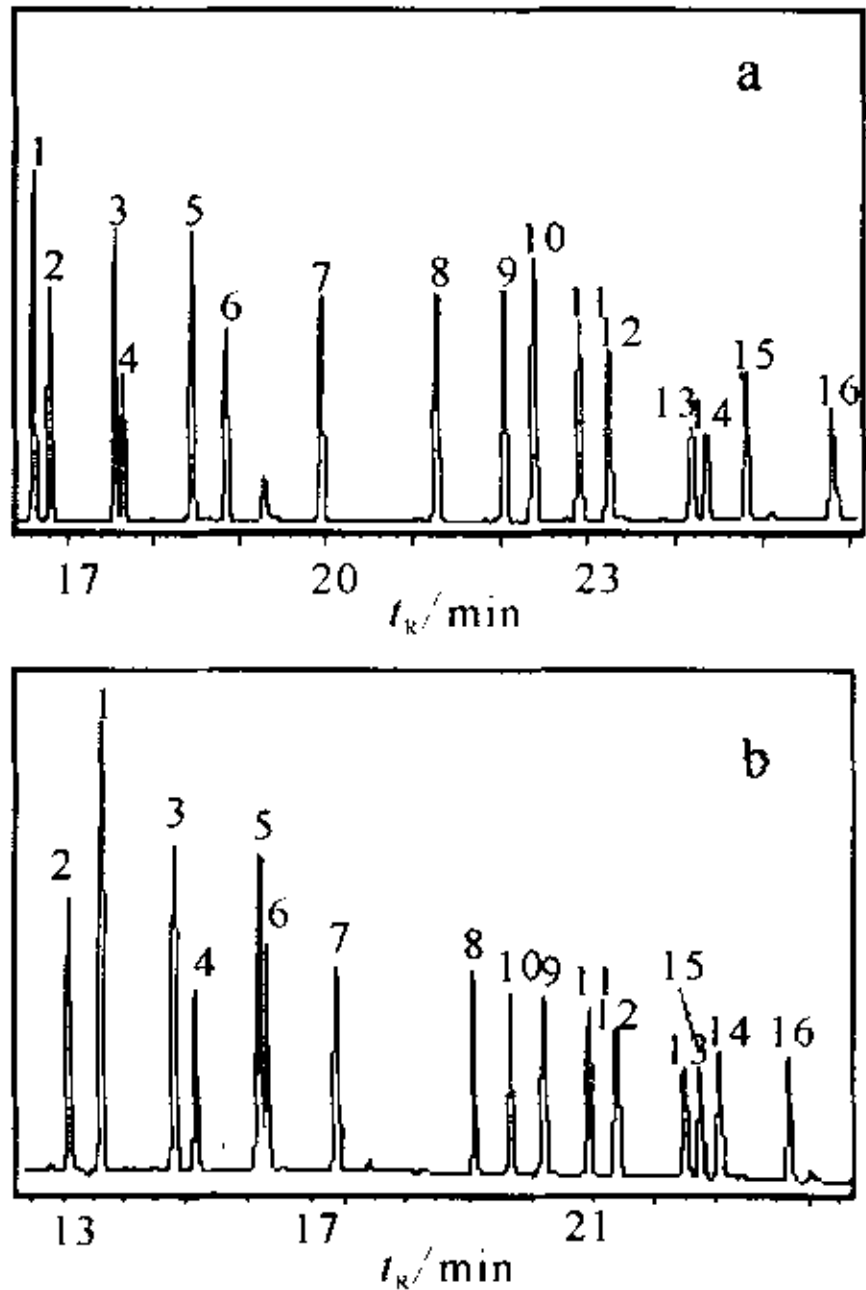


图 1 16 种有机氯农药标准样品气相色谱图
Fig. 1 Gas chromatograms of 16 organochlorine pesticides in standard samples
1— α -666; 2—六氯苯; 3— γ -666; 4— β -666; 5— δ -666;
6—七氯; 7—艾氏剂; 8—环氧七氯; 9— α -氯丹;
10— γ -氯丹; 11— p,p' -DDE; 12—狄氏剂; 13—异狄氏剂;
14— p,p' -DDD; 15— o,p' -DDT; 16— p,p' -DDT。
a—HT-8 色谱柱; b—Rtx[®]-CLPesticides 色谱柱。进样量 10 pg。

本文对有机磷农药检测的载气压力进行了优化,随着压力的增大,有机磷农药各组分的灵敏度略有增强;但当压力为 41.4 kPa (6.0 psi) 以上时,如图 2 所示,马拉硫磷和毒死蜱两个峰的分

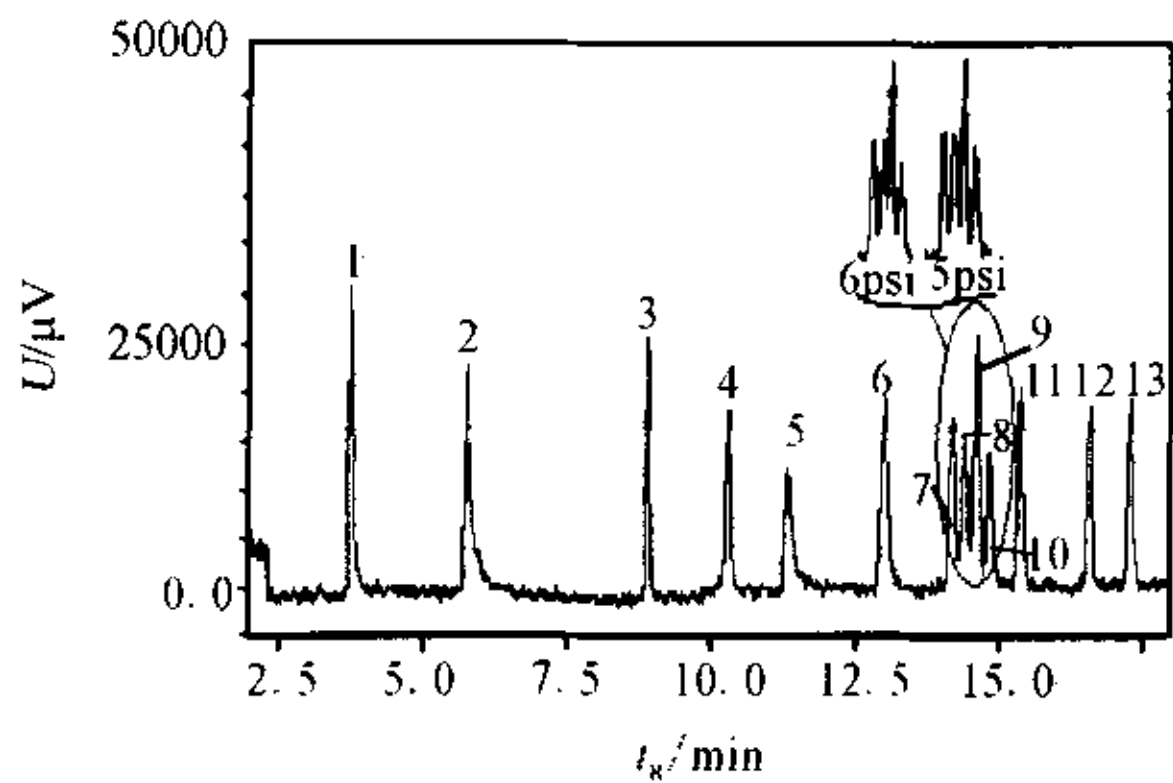


图 2 13 种有机磷农药的气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of 13 organophosphate pesticides in standard samples

1—敌敌畏; 2—速灭磷; 3—甲拌磷; 4—二嗪磷; 5—异稻瘟净;
6—甲基对硫磷; 7—杀螟松; 8—马拉硫磷; 9—毒死蜱;
10—对硫磷; 11—溴硫磷; 12—稻丰散; 13—杀扑磷。
进样量 80 pg。

2.4 方法的检出限、线性范围、精密度和准确度

为了验证方法的准确度和精密度,对方法进行 6 次平行实验,表 2 结果表明,加标量分别为 2 ng/L 和 20 ng/L 的 1 L 模拟水样,16 种有机氯农药的平均回收率(\bar{R})为 64.7% ~ 102%,平均回收率的相对标准偏差(RSD)为 2.9% ~ 15%;加标量分别为 10 ng/L、100 ng/L 的 1 L 模拟水样,13 种有机磷农药各组分的平均回收率为 65.9% ~ 104%,平均回收率的相对标准偏差为 1.7% ~ 17%。

3 实际样品测定

采自不同地区的地表水,经过滤后,按实验方法进行水样预处理,样品中有机氯农药和有机磷农药分别用 GC- μ ECD 和 GC-FPD 检测,分析结果见表 3。

4 结语

圆盘固相萃取法富集测定水中有机氯农药和有机磷农药,具有快速、准确、可靠、低污染、显著提高样品分析效率等优点,可用于地下水、地表水、饮用水等大批量样品中农药残留的检测。

表 2 有机氯农药和有机磷农药测定方法的精密度、准确度、检出限和线性范围^①

Table 2 Precision, accuracy, detection limits and linear ranges of the method for organochlorine and organophosphate pesticides

有机氯 农药	加标量		加标量		检出限 $L_D/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	线性范围 $\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	有机磷 农药	加标量		加标量		检出限 $L_D/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	线性范围 $\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$
	$\rho_B = 2 \text{ ng/L}$		$\rho_B = 20 \text{ ng/L}$					$\rho_B = 10 \text{ ng/L}$		$\rho_B = 100 \text{ ng/L}$			
	$\bar{R}/\%$	RSD/%	$\bar{R}/\%$	RSD/%				$\bar{R}/\%$	RSD/%	$\bar{R}/\%$	RSD/%		
α -666	91.6	8.6	96.2	7.3	0.15	1.0 ~ 500	敌敌畏	82.8	10.2	88.8	7.2	1.50	3 ~ 600
六氯苯	64.7	8.8	95.6	3.1	0.25	1.0 ~ 500	速灭磷	85.8	15.6	86.1	9.7	1.00	3 ~ 600
γ -666	87.9	7.5	98.2	3.7	0.25	1.0 ~ 500	甲拌磷	65.9	12.1	87.6	16.6	0.80	3 ~ 600
β -666	81.0	5.1	93.1	4.7	0.50	1.0 ~ 500	二嗪磷	77.4	13.3	104.3	7.0	1.00	3 ~ 600
δ -666	87.3	5.5	94.0	3.9	0.20	1.0 ~ 500	异稻瘟净	94.8	7.0	93.5	1.7	1.00	3 ~ 600
七氯	88.5	11.3	97.7	4.0	0.40	1.0 ~ 500	甲基对硫磷	90.7	9.3	92.5	3.8	0.80	3 ~ 600
艾氏剂	81.0	9.8	99.1	4.7	0.40	1.0 ~ 500	杀螟松	88.3	10.9	88.6	2.0	1.00	3 ~ 600
环氧七氯	86.2	10.7	97.6	4.2	0.35	1.0 ~ 500	马拉硫磷	83.2	14.3	86.4	9.8	1.50	3 ~ 600
α -氯丹	85.3	11.9	101.8	3.3	0.20	1.0 ~ 500	毒死蜱	88.4	9.0	94.3	8.8	1.50	3 ~ 600
γ -氯丹	84.8	13.1	99.4	4.3	0.35	1.0 ~ 500	对硫磷	87.5	9.5	97.6	8.9	1.00	3 ~ 600
p,p' -DDE	72.9	11.3	101.0	2.9	0.20	1.0 ~ 500	溴硫磷	90.4	11.4	98.9	10.0	1.20	3 ~ 600
狄氏剂	80.9	8.1	100.1	5.0	0.45	1.0 ~ 500	稻丰散	82.1	14.7	95.6	11.2	1.50	3 ~ 600
异狄氏剂	84.7	5.3	93.8	3.2	0.40	1.0 ~ 500	杀扑磷	80.8	13.1	95.0	10.8	1.50	3 ~ 600
p,p' -DDD	90.5	14.8	93.8	4.5	0.20	1.0 ~ 500							
o,p' -DDT	89.3	10.2	95.5	5.4	0.40	1.0 ~ 500							
p,p' -DDT	93.9	9.7	83.8	3.9	0.55	1.0 ~ 500							

① \bar{R} 为平均回收率,测定次数 $n = 6$ 。

表3 地表水样品中有机氯农药和有机磷农药的测定^①

Table 3 Analytical results of organochlorine and organophosphate pesticides in surface water samples

有机氯 农药	$\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$				有机磷 农药	$\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$			
	样品1	样品2	样品3	样品4		样品1	样品2	样品3	样品4
α -666	5.28	36.4	2.04	2.17	敌敌畏	-	-	-	-
六氯苯	-	-	-	-	速灭磷	-	-	-	20.9
γ -666	2.56	3.95	-	1.32	甲拌磷	-	-	-	-
β -666	-	118	4.11	-	二嗪磷	-	-	-	-
δ -666	-	5.02	-	-	异稻瘟净	-	-	-	-
七氯	-	-	-	-	甲基对硫磷	-	-	-	-
艾氏剂	-	-	-	-	杀螟松	-	-	-	-
环氧七氯	-	-	-	-	马拉硫磷	-	-	-	-
α -氯丹	-	-	-	-	毒死蜱	-	-	-	-
γ -氯丹	-	-	-	-	对硫磷	-	-	-	-
p,p' -DDE	-	-	-	-	溴硫磷	-	-	-	-
狄氏剂	-	-	-	-	稻丰散	-	-	-	-
异狄氏剂	-	-	-	-	杀扑磷	-	-	-	-
p,p' -DDD	-	-	-	-					
o,p' -DDT	-	-	-	1.60					
p,p' -DDT	-	-	-	-					

①“-”表示未检出。

5 参考文献

- [1] Cortes D R, Basu I, Sweet C W, et al. Temporal Trends in Gas-phase Concentrations of Chlorinated Pesticides Measured at the Shores of the Great Lakes[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(13): 1920-1927.
- [2] Brian W Whitcomb, Enrique F Schisterman, Germaine M Buck, et al. Relative Concentrations of Organochlorines in Adipose Tissue and Serum among Reproductive Age Women[J]. *Environ Toxicol Phar*, 2005, 2(19): 203-213.
- [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): 33-45.
- [4] Nehéz M, Dési I. The Effect of Dimethoate on Bone Marrow Cell Chromosomes of Rats in Subchronic Four-generation Experiments[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1996, 33(2): 103-109.
- [5] 许鹏翔, 袁东星, 陈猛, 等. 植物酶膜萃取-气相色谱分析水体中痕量有机磷农药[J]. *环境化学*, 2002, 21(3): 296-300.
- [6] Rotich H K, 张卓勇, 赵进英, 等. 环境水中甲基对硫磷、对硫磷和辛硫磷农药残留的 SPE-HPLC 分析[J]. *分析测试学报*, 2002, 21(5): 50-53.
- [7] GB 5750-85, 生活饮用水标准检验法[S].
- [8] Covaci A, Schepens P. Simplified Method for Determination of Organochlorine Pollutants in Human Serum by Solid-phase Disk Extraction and Gas Chromatography[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4-7): 439-447.
- [9] 汪雨, 支辛辛, 张玲金, 等. C_{18} 固相膜萃取-气相色谱法测定饮用水中 12 种有机氯农药[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(4): 301-305.
- [10] Rath S, Rehder V L G, Rodrigues M V N, et al. An SPME-GC-MS Method for Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Medicinal Plant Infusions[J]. *Chromatographia*, 2005, 61(5-6): 291-297.
- [11] 焦琳娟, 张桃芝, 黄红林. SDE-GC-ECD 分析水体中有机氯农药[J]. *分析科学学报*, 2005, 21(2): 170-172.
- [12] 王祎亚, 饶竹. 大口径毛细管柱气相色谱法测定水中 15 种有机磷农药[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(1): 17-20.
- [13] Belden J B, Hofelt C S, Lydy M J. Analysis of Multiple Pesticides in Urban Storm Water Using Solid-phase Extraction[J]. *Environ Contam Toxicol*, 2000, 38: 7-10.
- [14] 王新平. 固相微萃取在有机磷农药残留分析中的应用[J]. *化学研究与应用*, 2003, 15(2): 135-140.

国际冶金及材料分析测试学术报告会征稿通知

为促进全球范围内冶金及材料分析测试技术的交流和发展, 国际钢铁工业分析委员会(ICASI)拟举办首次国际学术年会(ICASI'2008), 本次年会将与中国金属学会第十四届冶金及材料分析测试学术报告会(CCATM'2008)协同举办。热忱欢迎冶金、材料、矿山、化工、机械、地质、环保、外贸、国防、商检等单位、部门或院校从事冶金分析、无损检测、物理检验及力学测试等的技术人员及管理者踊跃投稿, 积极参加。

时间/地点: 2008年11月4~7日, 北京, 中苑宾馆

主办者: 国际钢铁工业分析委员会 中国金属学会 中国机械工程学会

征稿范围: 征稿范围将涵盖材料及冶金分析测试相关的综述、研究报告、技术应用报告以及实践工作交流等。包括(不限于): 试样前处理及湿法分析、等离子体光谱、等离子体质谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱、火花源光谱、激光光谱、辉光光谱/辉光质谱、

X射线荧光光谱、材料气体分析、状态分析、原位统计分布分析、材料表面/界面分析、冶金过程在线及环境分析、微束分析、材料微观解析、失效分析及动态断裂、力学试验、物性分析、无损检测、实验室管理与质量控制等。

论文提交: 可分时段提交摘要及全文。摘要的提交期限为2008年4月30日, 论文及会议交流PPT文件的提交期限为2008年6月30日。论文格式请参考《冶金分析》期刊论文。

来稿请注明详细通讯地址、邮编、电话、E-mail。

联系方式: society@icasi-society.org; yejinfenxi@163.com

电话: 010-62188310/62182398 传真: 010-62181163

地址: 北京海淀区学院南路76号14信箱, ICASI秘书处

邮编: 100081

《冶金分析》编辑部供稿