

GC-FPD 双柱法测定海水中的痕量有机磷

王凌¹ 徐晓琴² 殷月芬³ 李艳丽¹

(¹ 防化研究院 北京 102205 ² 厦门大学化学化工学院 厦门 361005

³ 国家海洋局第一研究所 青岛 266061)

E-mail: wang00720@163.com

摘要 本文提出了一种 GC-FPD 测定海水中 28 种有机磷农药残留的新方法。采用双柱法,即选用 DB - 1701 柱进行定性、定量分析,用 HP - 5 柱验证。既发挥了 FPD 检测器灵敏、定量准确的优点,又利用了双柱法的定性功能。方法对各目标物均有良好的线性关系,回收率和 RSD 分别在 70.2% ~ 103.2%、8.7% ~ 17.5% 之间,适合于海洋水体中痕量有机磷农药的分析。

关键词 GC-FPD; 有机磷农药; 海水

中图分类号 O657

Determination of Organophosphorus Pesticides in Seawater by GC-FPD Using Two Columns

Ling Wang¹, Xu Xiaojin², Yin Yuefen³, Li Yanli¹

(¹ Chemical Defence Academy, Beijing, 102205; ² College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005;

³ First Institute of Oceanography, Qingdao 266061, China)

Abstract A GC method has been developed to determine 28 kinds of OPPs in seawater simultaneously by GC - FPD. The columns were DB - 1701 and HP - 5. The column DB - 1701 used for analysis and the column HP - 5 used for validate. The linear dynamic ranges were well the recovery was from 70.2% ~ 103.2%, the RSD was from 8.7% ~ 17.5%. The method was used for the determination of trace OPPs in sea water.

Key words GC-FPD; organophosphorus pesticide; seawater

1 引言

有机磷类农药 (OPP) 是人类最早合成而且目前仍在国内外被广泛使用的高效杀虫剂和植物生长调节剂。自上世纪八十年代至今,其每年的生产和使用量均占农药总量的 70% 以上。有机磷农药具有较高的毒性,在环境中有一定残留水平,在生物体内易形成具有生物活性的轭合残留和结合残留,对人体健康或生态环境构成潜在威胁。在其生产和使用过程中,大量有毒废水进入水环境,并随水循环进入海洋环境中,或直接进入海洋。

由于天然海水样品复杂、农药含量低,要严格控制限量和准确检测含量,就必须有灵敏度高、选择性好的方法来保证。有机磷农药分析的最常用检测器是 NPD^[1], FPD^[2] 和 MS^[3]。对有机磷农药, NPD 的灵敏度很高,但植物组织中含有大量的天然有机氮化合物,它们会产生干扰峰;另外,在使用过程中,感光

单元的响应会变化, NPD 需要经常校准。质谱的灵敏度低于 NPD,但选择性高,通过库匹配查找,质谱可以确定化合物;虽然当质谱工作在 SM 下,灵敏度有所提高,但失去确认化合物的功能。此外,样品中存在的高含量组分会降低痕量目标分析物的离子化效率,从而干扰低水平下的农药检测。通用的检测器 FPD 在我国应用很广泛^[4],响应值与分子结构有关,有机磷的分子结构不同,在 FPD 上的响应值有很大差别。

本文提出了一种 GC-FPD 测定海水中 28 种有机磷农药残留的新方法。采用双柱法定性进行目标化合物的确证。既发挥了 FPD 检测器灵敏、定量准确的优点,又利用了双柱法的定性功能,适用于海水中有有机磷类农药残留的检测。

2 实验材料

2.1 试剂

农药标准品:包括敌百虫、氧化乐果、磷胺、水胺

收稿日期: 2006 - 08 - 20

基金资助: 国家 863 项目 (项目编号: 2003AA635180)。

作者简介: 王凌, 博士, 助理研究员, 研究方向为环境化学和分析化学。

现代科学仪器 2007 2

75

硫磷、乙酰甲胺磷、三唑磷、马拉硫磷、稻丰散、敌敌畏、内吸磷、三硫磷、乙硫磷、伏杀磷、甲胺磷、异吸硫磷、甲拌磷、异稻瘟净、久效磷、乐果、甲基毒死蜱、皮蝇磷、毒死蜱、甲基对硫磷、溴硫磷、杀螟松、对硫磷、甲基异柳磷、啶硫磷、二嗪农(各 1.0 mg/mL),均购自北京陆桥公司。

色谱纯的乙酸乙酯、丙酮。无水硫酸钠(Na_2SO_4):在 300 烘箱中烘烤 4h,放入干燥器中冷却至室温,装入玻璃瓶备用。

2.2 主要仪器设备

Agilent 6890N 气相色谱仪;FPD 检测器;7683 自动进样器;色谱柱:DB-1701, 30m \times 0.25mm D \times 0.25 μ m;HP-5, 30m \times 0.32mm D \times 0.25 μ m。SBW-1 型旋转蒸发仪(上海申波仪器公司)。

3 实验方法

3.1 气相色谱操作条件

进样口温度:250 ;检测器温度:250 ;载气:高纯 He;补充气:氮气;点火用气:氢气和空气;载气流速:1.0 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μ L。

色谱柱升温程序:

采用 DB-1701 柱时:初温 50 ,保持 1min,以 5 /min 升至 280 并保持 3min;

采用 HP-5 柱时:保持 1min,以 5 /min 升至 280 并保持 3min。

以 DB-1701 柱 / FPD 检测器测定的结果做为定量依据,以 HP-5 柱 / FPD 检测器对测定结果进行进一步的确认。

3.2 样品前处理

水样先通过 0.7 μ m 玻璃纤维滤膜,用 250 mL 量筒准确量取 250 mL 水样,放入 500 mL 分液漏斗中,再向分液漏斗中加入 25 mL 乙酸乙酯。振摇分液漏斗,放出气体,然后将分液漏斗置于振荡机上,振摇 5 ~ 10 min,取下分液漏斗,静置 10 ~ 30 min,使两相分层,取出乙酸乙酯,水相再由 10 mL 乙酸乙酯萃取一次,合并乙酸乙酯,抽真空旋转蒸发净化得到的洗脱液至近干,再用乙酸乙酯定容至 1.0 mL。

3.3 色谱测定

将有机磷农药混合标准溶液及试样制备液各 1 μ L,在上述色谱仪工作条件下,注入气相色谱仪中。各农药组分的保留时间与出峰顺序由相应单标准工作液对照分析确定,根据各组分的保留时间定性;以

磷酸三丁酯为内标,内标法定量。各种农药的出峰顺序为:敌百虫、磷胺、乙酰甲胺磷、三唑磷、马拉硫磷、甲基异柳磷、内吸磷、敌敌畏、甲拌磷、伏杀磷、甲胺磷、氧化乐果、异吸硫磷、异稻瘟净、久效磷、乐果、甲基毒死蜱、皮蝇磷、毒死蜱、甲基对硫磷、溴硫磷、杀螟松、对硫磷、啶硫磷、水胺硫磷、稻丰散、乙硫磷、三硫磷。二嗪农在 FPD 检测器上无响应信号,无法检测出。

4 结果与讨论

4.1 色谱分离

在实验部分给出的色谱条件下,29种有机磷农药的色谱图示于图 1(附后)。由图 1可见,各农药获得了较好的分离。全部农药在 48min 内出峰,色谱峰形良好,各种有机磷农药的色谱保留时间列于表 1。

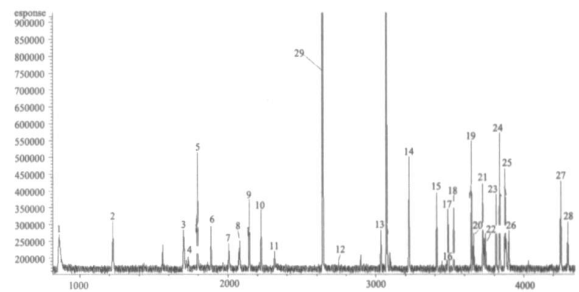


图 1 28种有机磷类农药分离的典型色谱图

4.2 校准曲线

取适量混合标准贮备液用丙酮逐步稀释成 6个浓度梯度(浓度范围:500 μ g/mL ~ 5000 μ g/mL)的混合标准工作溶液,按上述气相色谱条件分析。各农药组分的保留时间与出峰顺序由相应的质谱图及单标工作液对照分析确定。以峰面积比计算,得到各农药组分的回归方程(y为峰面积比,x为浓度 mg/L)见表 1。

4.3 检出限和回收率

对样品添加混合标准溶液(3 mg/L),按上述条件提取、净化、测定并计算回收率,平行测定 5次。表 1给出了本工作所发展海水样中 28种有机磷农药残留物分析法的检出限和回收率。由双柱检测有机磷标样的效果比较可看出,HP-5柱的灵敏度大多高于 DB-1701柱,但由于几种常见的有机磷,如:甲基对硫磷和甲基毒死蜱、内吸磷和乐果、毒死蜱和对硫磷等用 HP-5柱无法分离,因此,在兼顾灵敏度和分离效果的前提下,选用 DB-1701柱进行定性、定量分析,用 HP-5柱验证。

表 1 分析方法的检出限、重现性和回收率

峰号	Compound	FHD (DB - 1701)					FPD (HP - 5)	
		保留时间	r^2	Linearity range (mg/L)	Recovery (%)	R. S D (%)	LOD ^a (μg/L)	LOD (μg/L)
1	敌百虫	8.62	0.9988	$y = 1920.5x - 2E + 06$	74.1	15.3	0.26	0.098
2	磷胺	12.18	0.9963	$y = 1353.2x - 264893$	85.2	12.7	0.13	0.048
3	乙酰甲胺磷	17.04	0.9874	$y = 1233.7x - 143329$	80.5	13.4	0.24	0.065
4	三唑磷	17.34	0.9875	$y = 1352.8x - 134293$	79.4	16.1	0.31	0.051
5	马拉硫磷	17.98	0.9972	$y = 1816.1x + 73102$	90.5	8.7	0.063	0.024
6	甲基异柳磷	18.86	0.999	$y = 3848x - 28487$	87.5	10.1	0.021	0.016
7	内吸磷	20.09	0.9894	$y = 1E + 06x + 9991.9$	76.2	17.5	0.026	1.17
8	敌敌畏	20.74	0.9991	$y = 48527x - 260326$	93.5	9.1	0.0009	0.00054
9	甲拌磷	21.46	0.9874	$y = 9698.8x - 121385$	91.2	8.3	0.0077	0.0057
10	伏杀磷	22.27	0.9801	$y = 650.59x - 877694$	76.8	14.5	0.25	0.045
11	甲胺磷	23.12	0.9942	$y = 874.02x - 987547$	72.3	10.5	0.11	0.063
12	氧化乐果	26.66	0.9958	$y = 46777x - 128562$	70.5	16.2	2.06	0.59
13	异吸硫磷	30.38	0.9978	$y = 875.57x + 273784$	78.6	15.7	0.029	0.01
14	异稻瘟净	34.15	0.9955	$y = 1519x + 10657$	87.6	15.3	0.043	0.02
15	久效磷	34.49	0.9891	$y = 58115x - 1E + 06$	71.5	14.6	2.24	1.37
16	乐果	34.82	0.9924	$y = 578842x - 526639$	70.2	14.8	0.23	0.09
17	甲基毒死蜱	34.92	0.9992	$y = 1429.6x + 165109$	103.2	8.7	0.039	0.022
18	皮蝇磷	35.29	0.9982	$y = 1570.2x + 335428$	96.5	10.8	0.036	0.019
19	毒死蜱	36.48	0.9907	$y = 3546.6x - 207647$	101.5	9.3	0.021	0.018
20	甲基对硫磷	36.64	0.9841	$y = 811.14x + 168757$	87.9	10.7	0.083	0.041
21	溴硫磷	37.36	0.9891	$y = 633.36x + 275351$	93.6	12.5	0.095	0.049
22	杀螟松	37.45	0.9988	$y = 722.02x + 201492$	100.1	13.6	0.082	0.04
23	对硫磷	38.16	0.9986	$y = 1836.6x + 506961$	97.5	12.1	0.044	0.036
24	啶硫磷	38.78	0.9988	$y = 2419.8x - 357590$	98.3	11.7	0.037	0.028
25	水胺硫磷	38.84	0.9825	$y = 754.57x - 157523$	90.5	15.6	0.094	0.024
26	稻丰散	38.99	0.9764	$y = 958.2x - 96193$	83.4	13.2	0.087	0.032
27	乙硫磷	42.53	0.9946	$y = 1E + 06x + 110996$	99.5	12.7	0.029	0.018
28	三硫磷	43.01	0.9914	$y = 2E + 06x + 16732$	94.2	10.8	0.83	0.41

a: Limit of Detection: Calculated by 3 times of signal to noise ratio

*:峰号见色谱图, 29为磷酸三丁酯(内标)

5 结论

建立了 GC - FPD 测定海水中敌百虫、氧化乐果、磷胺、水胺硫磷、乙酰甲胺磷、三唑磷、马拉硫磷、稻丰散、敌敌畏、内吸磷、三硫磷、乙硫磷、伏杀磷、甲胺磷、异吸硫磷、甲拌磷、异稻瘟净、久效磷、乐果、甲基毒死蜱、皮蝇磷、毒死蜱、甲基对硫磷、溴硫磷、杀螟松、对硫磷、甲基异柳磷、啶硫磷等 28 种有机磷农药残留的新方法。采用双柱法定性进行目标化合物的确证, 选用 DB - 1701 柱进行定性、定量分析, 用 HP - 5 柱验证。方法对各目标物均有良好的线性关系。分析了加标海水水样, 回收率和相对标准偏差分别在 70.2% ~ 103.2%、8.7% ~ 17.5% 之间, 适合于海洋水体中痕量有机磷农药的检测。

现代科学仪器 2007 2

参考文献

- [1] U. S. EPA Method 507. Determination of nitrogen- and phosphorus-containing pesticides in water by GC with a nitrogen-phosphorus detector
- [2] Krijgsman W. Determination of OP pesticide residues by GC with capillary column and flame photometric detector[J]. J Chromatog, 1976, 117(1): 201
- [3] Hong J K. Simultaneous analysis of 25 pesticides in crops using GC and their identification by GC/MS spectrometry [J]. J Chromatog, 1993, 639(2): 261
- [4] 邢金仙. 脉冲式火焰光度色谱法分析汽油中的总硫 [J]. 美国瓦里安仪器通讯, 2002, 15