

用固相萃取和气相色谱技术测定环境水体中痕量农药

任丽萍 田芹 刘丰茂 江树人 王平 刘承兰

(中国农业大学 农业部农药化学及农药使用技术重点开放实验室,北京 100094)

摘要 建立了环境水体中阿特拉津、马拉硫磷、毒死蜱和丁草胺 4 种农药的固相萃取-气相色谱分析方法。实验中采用 C₁₈固相萃取小柱提取水样中的农药,用 GC-NPD 对农药进行分析检测。该分析方法的检出限(3 σ)对阿特拉津、马拉硫磷、毒死蜱和丁草胺分别为 0.11,0.11,0.25 和 0.05 $\mu\text{g L}^{-1}$ 。4 种农药的线性范围均为 0.10~10 mg L^{-1} ,在河水、地下水、雨水和去离子水中的添加回收率均在 70%~112%范围。该方法为环境水体中痕量农药提供了检测方法。

关键词 固相萃取;环境水;农药;GC-NPD

中图分类号 O 657.71

文章编号 1007-4333(2004)02-0093-04

文献标识码 A

Determination of trace pesticides in environmental water by solid-phase extraction and gas-chromatography

Ren Liping, Tian Qin, Liu Fengmao, Jiang Shuren, Wang Ping, Liu Chenglan

(Key Laboratory of Pesticide Chemistry and Application Technology, Ministry of Agriculture, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract An analytical method for determination of Atrazine, Chlorpyrifos, Malathion and Butachlor in environmental water by solid-phase extraction (SPE) and gas-chromatography (GC) with nitrogen-phosphorus detector (NPD) was developed. The detection limits (3σ) were 0.11 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Atrazine, 0.11 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Chlorpyrifos, 0.25 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Malathion and 0.05 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Butachlor respectively. Linear range was 0.10~10 mg L^{-1} for all four pesticides. The recoveries of four pesticides were between 70%~112% for river water, ground water, rain water and deionized water. The results confirmed that the proposed method could be applied to monitoring of pesticide residue in environmental water.

Key words solid-phase extraction; environmental water; pesticide; GC-NPD

近年来由于大量使用农药,其在环境中的积累、迁移和转化等对水生态环境污染的严重性引起了世界许多国家的高度重视^[1~3]。现在人们使用较多的农药提取方法液-液分配法,操作烦琐费时,并且需要消耗大量的有机溶剂,对环境产生污染。因此建立简单快速、灵敏高且对环境不产生二次污染的水体中残留农药的检测方法、实现对环境水体污染的监测和污染评价具有重要的意义。

阿特拉津、马拉硫磷、毒死蜱和丁草胺等是我国

农业上大量使用的农药,也是环境水中检出率较高的 4 种农药^[4,5]。目前国内外学者对这 4 种农药在土壤、蔬菜及环境水等样品中的残留测定方法进行了大量的研究。但同时测定水体中 4 种农药的残留方法还未见报道。本实验采用有机溶剂消耗量低、浓缩倍数高、操作简单的固相萃取技术^[6,7]对水中的 4 种农药进行浓缩提取,建立了同时测定水中 4 种痕量农药的检测方法。

收稿日期:2003-11-03

基金项目:教育部博士点基金资助项目(20010019013)。

作者简介:任丽萍,在职博士研究生;江树人,教授,博士生导师,主要从事农产品安全、农药残留和环境毒理等方面的研究,
E-mail: shuren@cau.edu.cn.

1 实验方法

1.1 实验仪器

循环水多用真空泵(SH2-)购自河南省予华仪器有限公司;气相色谱仪(Agilent 4890D)配 NPD 检测器和 HP 色谱工作站购自美国 Agilent 公司;石英毛细管柱(HP-1701, 30 × 0.25 mm × 0.25 μm)购自 Chrompack 公司;固相萃取柱(AccuBONDII, ODS-C₁₈, 其规格为:500 mg/6 mL, 500 mg/3 mL, 200 mg/3 mL)购自美国 Agilent 公司;固相萃取装置(Lichrolut TM)购自德国 Merck 公司。

1.2 试剂和样品

阿特拉津(质量分数为 99.3%)、马拉硫磷(质量分数为 98.1%)、丁草胺(质量分数为 95.5%)、毒死蜱(质量分数为 96.7%)等标准品均购自国家标准样品中心;乙酸乙酯(重蒸)及其他试剂均为分析纯由韦斯公司提供;实验用水为去离子水,为本实验中心的离子交换水。

实验所用地下水和雨水采集自中国农业大学西校区居民区;河水采集自京密引水渠东北旺地段,河水和地下水过滤后进行实验。

1.3 实验步骤

萃取前依次用 5 mL 乙酸乙酯,5 mL 丙酮,5 mL 去离子水浸润和淋洗 SPE 柱。将含有被分析物的水样用 0.1 mol L⁻¹的氢氧化钠或盐酸调节溶液酸度为近中性,将 1 000 mL 的水样以 4 mL · min⁻¹的流速,在减压的条件下通过 SPE 柱。用 6 mL 重蒸乙酸乙酯洗脱分析物。洗脱液用氮气吹至近干,再用吸耳球吹干,用重蒸乙酸乙酯定容至 1 mL,在实验确定的色谱条件下进样分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

实验中考察各种色谱条件对农药出峰时间及与杂质峰的分离影响,确定了色谱分析条件:

柱箱程序升温:起始温度 110,保持 1 min,然后以 25 · min⁻¹的速率升温至 150,保持 1 min,再以 20 · min⁻¹的速率升温至 220,保持 10.5 min。

进样口温度:240 ;

检测器温度:250 ;

进样量 1 μL。不分流进样 0~0.50 min,分流比为 0;分流 0.5~19 min,分流比为 10:1;19 min 后,

后分流比为 0。

2.2 固相萃取条件的优化

1) pH 对萃取回收率的影响。实验中选择 pH 为 3.0,6.5 和 9.0 的水样进行加标回收率试验,结果表明 6.5 为水样的最佳 pH 的条件(表 1)。

表 1 pH 对萃取回收率的影响

Table 1 Effect of pH on recovery of extraction %

pH	回收率			
	阿特拉津	毒死蜱	马拉硫磷	丁草胺
3.0	68.3	72.5	78.3	56.3
6.5	96.8	106.1	92.8	102.8
9.0	59.2	46.0	64.5	75.2

注:水样加标质量浓度为 1.0 μg L⁻¹,所用水为去离子水。

2) 固相萃取小柱的选择。固相萃取柱对目标物质的吸附能力可用穿透体积来衡量,穿透体积越大,萃取柱对目标物质的富集能力越强。本实验用去离子水配制农药质量浓度为 1.0 μg · L⁻¹的不同体积水样,按照实验方法测定了 3 种不同规格的 Agilent 固相萃取柱对不同水样体积中 4 种农药的萃取回收率,得到这 3 种固相萃取柱对 4 种农药的穿透体积。其穿透体积分别为:300 mL(200 mg/3 mL);500 mL(500 mg/3 mL);1 200 mL(500 mg/6 mL)。考虑到环境水样中农药污染物含量很低,因此进行环境水样分析时选择穿透体积大的固相萃取柱(500 mg/6 mL)以获得在实验条件下对农药有较高的富集因子。在一般的研究性实验中可根据具体实验要求选择 200 mg/3 mL 或 500 mg/3 mL 固相萃取柱以降低实验成本。

3) NaCl 和 CH₃CN 对萃取回收率的影响。为了提高固相萃取效率,经常需在水样中加入一定量的 NaCl 和适量的 CH₃CN 进行水样过柱前的活化^[8]。笔者分别试验了不同质量浓度的氯化钠和乙腈对农药固相萃取回收率的影响。结果表明,NaCl 和 CH₃CN 对实验中选择的 4 种农药提取效率无明显影响,因此在实验中不再加入 NaCl 和 CH₃CN。

4) 水样流速和样本洗脱条件的优化。用正交试验设计考察了水样过柱流速、3 种洗脱剂、洗脱剂体积和洗脱速率等对 4 种农药添加回收率的影响。正交实验结果分析用直观分析法,正交试验设计及试验结果见表 2 和 3。可以看出,洗脱剂对农药的提取回收率的影响最大,4 种农药以乙酸乙酯和丙

酮为洗脱剂均能得到较好萃取回收率,正己烷则不能将农药从固相萃取柱上洗脱。虽然丙酮提取能力较强,为避免较多的杂质被提取,选择乙酸乙酯为洗脱剂。水样过柱流速、洗脱速率、洗脱剂体积等对提

取回收率的影响依次降低。综合4种农药的实验结果,实验选择水样过柱速率为 $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,洗脱速率为 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,洗脱剂体积为 6 mL 。

表2 正交试验设计结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

试验号	水样流速/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	洗脱剂	洗脱剂体 积/ mL	洗脱速率/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	回收率/%			
					阿特拉津	毒死蜱	马拉硫磷	丁草胺
1	2.0	丙酮	2.0	1.0	105.0	77.9	95.8	124.0
2	2.0	乙酸乙酯	4.0	2.0	109.1	88.6	102.0	109.4
3	2.0	正己烷	6.0	3.0	0	16.4	0	0
4	4.0	丙酮	6.0	2.0	119.2	78.8	96.1	107.2
5	4.0	乙酸乙酯	2.0	3.0	107.0	84.6	94.2	92.7
6	4.0	正己烷	4.0	1.0	0	0	0	0
7	6.0	丙酮	4.0	3.0	83.5	75.8	95.0	60.9
8	6.0	乙酸乙酯	6.0	1.0	99.5	74.9	100.2	93.0
9	6.0	正己烷	2.0	2.0	0	0	0	0

注:农药添加质量浓度为 $2.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,所用水为去离子水。

表3 正交试验极差分析结果

Table 3 Range analysis of orthogonal experiments

农药名称	极差			
	水样流速	洗脱剂	洗脱剂体积	洗脱速率
阿特拉津	14.67	105.00	8.67	12.67
毒死蜱	10.67	82.00	2.33	8.00
马拉硫磷	2.33	98.67	2.67	3.00
丁草胺	2.33	98.67	2.67	3.00

2.3 方法的线性范围、检测限和精密度

在选定的色谱条件下,对 $0.10, 0.50, 1.0, 2.5, 5.0$ 和 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等混和标样进行气谱分析,得到4种农药的线性范围为 $0.10\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用自来水做样本,进行5次平行测定得到各种农药的检测限(表4)。

表4 分析方法有关参数

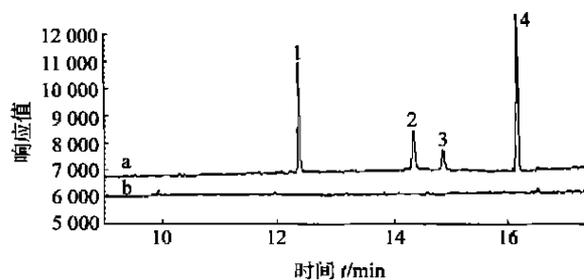
Table 4 Analytical parameters

农药名称	线性方程	相关系数	检测限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $n=5, 3$)
阿特拉津	$y=31359c-3435.7$	0.9993	0.11
毒死蜱	$y=21121c-2302.3$	0.9982	0.11
马拉硫磷	$y=11751c-2942.5$	0.9976	0.25
丁草胺	$y=9197.1c-486.38$	0.9970	0.05

对10份含有 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准溶液进行精密度检验,其相对标准偏差为 $3.5\%\sim 7.8\%$ 。

2.4 添加回收率试验和实际水样的测定

为检查方法的可靠性,实验选用了河水、地下水、去离子水和雨水等水样进行4种农药3个浓度水平的标准添加回收率试验和含量的测定,实验结果见表5。从表5可看出,除了 $0.50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丁草胺添加回收率偏低外,其他添加水平的回收率均在 $70\%\sim 110\%$ 之间,实验表明该方法可用于测定环境水样中的痕量农药,而在对4种环境水样的检测中没有检测到本实验4种目标农药。图1为去离子水样品的色谱图。



a—去离子水分析物加标;b—去离子水样品;

1—阿特拉津;2—毒死蜱;3—马拉硫磷;4—丁草胺

图1 去离子水样品测定色谱图

Fig. 1 Chromatogram of deionized water sample

表 5 标准加入回收率和实际环境水样的测定结果

Table 5 Analysis results and recoveries of real environmental water

水源	农药	标样添加水平/ ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
		0	0.50	1.0	10.0
		测量值 ($n=3$)	平均回收率/ % ($n=3$)	平均回收率/ % ($n=3$)	平均回收率/ % ($n=3$)
去离子水	阿特拉津	nd	78.2	105.1	106.4
	毒死蜱	nd	83.5	93.1	107.2
	马拉硫磷	nd	88.9	95.6	82.2
	丁草胺	nd	70.8	90.5	110.5
地下水	阿特拉津	nd	88.5	78.3	106.4
	毒死蜱	nd	89.3	79.9	112.2
	马拉硫磷	nd	95.8	81.2	82.2
	丁草胺	nd	68.3	82.1	109.5
河水	阿特拉津	nd	102.5	98.0	101.0
	毒死蜱	nd	98.3	108.6	111.6
	马拉硫磷	nd	88.6	78.9	76.0
	丁草胺	nd	69.3	98.1	101.0

注:nd 为未检出。

3 结 论

阿特拉津、毒死蜱、马拉硫磷和丁草胺是在环境水样中检出率较高的 4 种农药。欧美国家^[9]在地下水中检测出的阿特拉津含量高达 $1\ 500\ \mu\text{g L}^{-1}$, 毒死蜱 $90\ \mu\text{g L}^{-1}$, 马拉硫磷 $23\ \mu\text{g L}^{-1}$ 。我国在河水和雨水中检测到丁草胺^[4]分别为 22.1 和 $2.16\ \mu\text{g L}^{-1}$ 。本实验将固相萃取技术与 GC-NPD 结合, 建立在环境水样中检测阿特拉津、毒死蜱、马拉硫磷和丁草胺等农药的方便快捷、灵敏准确的分析方法。实验中研究了影响固相萃取效率的 pH、NaCl、 CH_3CN 、水样过柱速率、洗脱剂、洗脱剂体积和洗脱速率等因素, 对色谱和固相萃取条件进行了优化。在选择的最佳条件下, 该分析方法对 4 种农药的检测限在 $0.05 \sim 0.25\ \mu\text{g L}^{-1}$ 之间, 对河水、地下水、雨水和去离子水等不同水样的标准加入回收率在 $70\% \sim 112\%$ 之间, 这说明该方法能够满足检测环境水中痕量农药的要求, 是一种可用于分析检测环境水样中痕量农药的方法。

参 考 文 献

[1] Richardson M. Friend or Foe [J]. Water Science and

Technology, 1998, 37(8): 19~25

- [2] Andersona B S, Hunta J W, Phillipsa B M, et al. Integrated assessment of the impacts of agricultural drainwater in the Salinas River (California, USA) [J]. Environmental Pollution, 2003, 124(3): 523~532
- [3] 孙晶译. 印度地下水的农药污染[J]. 农药译丛, 1997, 19(1): 32~33, 58
- [4] 刘丰茂. 农药使用对地表水、地下水(饮用水)、雨水的污染监测研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2000
- [5] Darinka štajnbaheer, Lucija Zupancic Kralj. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1015: 185~198
- [6] Huber A, Bach M, Frede H G. Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling nonpoint source inputs[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2000, 80(3): 191~204
- [7] 张海霞, 朱彭龄. 固相萃取[J]. 分析化学, 2000, 28(9): 1172~1180
- [8] 刘丰茂, 钱传范, 江树人. 水中 12 种农药的固相萃取及 GC-MS 测定方法研究[J]. 农药学报, 2000, 2(2): 89~93
- [9] 蔡道基主编. 农药环境毒理学研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999. 324p