

固相萃取 - 气相色谱法测定水样中马拉硫磷残留

唐建设¹, 项 丽²

(1 安徽建筑工业学院环境工程系, 安徽 合肥 230022 2 安徽农业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230036)

摘 要: 采用 C-18 小柱萃取、毛细管柱分离、气相色谱氢火焰离子化检测器 (FID) 测定水样中的马拉硫磷, 检测限为 $0.12 \mu\text{g/L}$ 。试验了样品流量和洗脱剂对回收率的影响, 结果表明样品流量为 6 mL/min 且二氯甲烷作洗脱剂时, 回收率较好。测定蒸馏水、地下水和河水样品, 相对标准偏差 $< 2\%$, 加标回收率在 $79.0\% \sim 109\%$ 之间。

关键词: 马拉硫磷; 气相色谱法; 固相萃取; 水样

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2005)05-0027-02

To Detect Malathion Residue in Water with Solid Phase Extraction- Gas Chromatography

TANG Jian-she¹, XIANG Li²

(1 Department of Environmental Engineering, Anhui Architectural Industry College, Hefei Anhui 230022 China;
2 Resources and Environment School, Anhui Agriculture University, Hefei Anhui 230036 China)

Abstract To detect Malathion in water with C-18 little column extraction, capillary column separation and gas chromatography FID detection. The detection limit was $0.12 \mu\text{g/L}$. To test the affect of sample flow and eluting agent to recovery rate. The result indicated that when sample flow was 6 mL/min and took methylene chloride as eluting agent, the recovery rate was good. When detecting distillation water, underground water and surface water, the relative standard deviation was less 2% , sample recovery rate was $79.0\% \sim 109\%$.

Key words Malathion; Gas chromatography; Solid phase extraction; Water sample

马拉硫磷是有机磷农药中一种高效低毒杀虫剂。目前水样中马拉硫磷的测定有气相色谱法、酶抑制 - 薄层层析法和铜络合比色法^[1], 其中层析法操作繁琐, 比色法干扰物较多, 现已很少采用。固相萃取法 (SPE) 前处理样品, 具有回收率高、净化效果好、溶剂和试样用量小、操作简单等优点^[2]。现以固相萃取 - 气相色谱法测定水样中马拉硫磷残留, 取得了令人满意的结果。

1 试验

1.1 主要仪器和试剂

Agilent 6890 气相色谱仪 /FID 检测器; HP-5 弹性石英毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); Sopelco 固相萃取装置, C-18 固相萃取小柱 (3 mL , 内装 C-18 填料 200 mg); 旋转浓缩仪; N_2 吹仪。甲醇、二氯甲烷、丙酮、正己烷均经重蒸; 二

次重蒸水; 无水 Na_2SO_4 , 105°C 灼烧 4 h 。马拉硫磷, 99% , 国家农药质检中心。

1.2 样品采集

用玻璃磨口瓶收集水样, 采样后立即用 1 mol/L HCl 或 NaOH 调节 pH 值在 $6.5 \sim 7.0$ 之间, 于 4°C 冷藏。

1.3 固相萃取

用甲醇 5 mL 预淋通过 C-18 小柱, 再以二氯甲烷 5 mL 预淋, 开启真空泵, 负压抽空。用二次重蒸水 20 mL 浸润, 注意不要使液面低于 C-18 小柱上固体面。用 G4 砂芯漏斗抽滤 1 L 水样, 再抽吸通过 C-18 小柱, 抽干, 用 10 mL 洗脱剂淋洗, 抽干, 收集, 浓缩, N_2 吹, 定容。

收稿日期: 2005-03-03 修订日期: 2005-06-25

作者简介: 唐建设 (1979-), 男, 安徽铜陵人, 讲师, 硕士, 主要从事环境污染物的分析检测工作。

1.4 色谱条件

温度: 柱温 60 °C 保持 1 min 以 30 °C /min 上升至 240 °C 保持 10 min 进样口温度 200 °C, 检测器温度 250 °C; 载气 N₂ 2 mL/min H₂ 40 mL/min 空气 450 mL/min 不分流进样, 2 μL。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与检测限

在选定色谱条件下, 对 0.10 mg/L ~ 10.0 mg/L 标准系列测定, 得定量线性方程为 $y = 868.62x - 52.066$, 相关系数为 0.9989。对自来水空白样进行 6 次平行测定, 以仪器背景信号的平均值加上 3 倍标准差的相应量得检测限为 0.12 μg/L。马拉硫磷标准样品色谱峰见图 1。

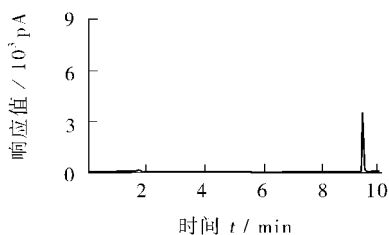


图 1 马拉硫磷标准样品色谱峰

2.2 固相萃取试验

2.2.1 样品流量

将含 0.5 mg/L 马拉硫磷水样, 分别以 2 mL/min, 4 mL/min, 6 mL/min, 8 mL/min 和 10 mL/min 流量通过 C-18 小柱, 用二氯甲烷洗脱测定, 样品流量与回收率的关系见图 2。结果表明, 样品流量为 6 mL/min 时, 回收率较高, 为 92.1%; 样品流量过大 (> 10 mL/min) 或过小 (< 2 mL/min) 时, 回收率均较低, 为 70% 左右。样品流量过大时, 可能由于样品与 C-18 颗粒之间

未能很好吸附, 且受水样流动冲刷, 导致回收率降低; 样品流量过小时, 可能样品与 C-18 颗粒之间结合牢固, 亦可能存在解吸过程, 导致回收率降低。

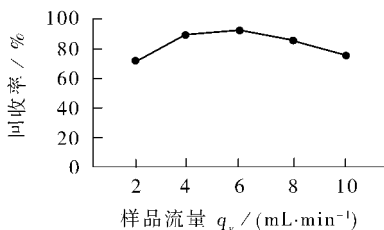


图 2 样品流量与回收率的关系

2.2.2 洗脱剂的种类

取含 0.5 mg/L 马拉硫磷水样, 以 6 mL/min 的流量通过 C-18 小柱, 分别采用甲醇、V(甲醇):V(丙酮) = 70:30 二氯甲烷、V(二氯甲烷):V(正己烷) = 50:50 4 种洗脱剂淋洗, 回收率见表 1。

表 1 不同洗脱剂的回收率 (n = 6)

洗脱剂	平均回收率 / %	相对标准偏差 / %
甲醇	70.0	2.0
V(甲醇):V(丙酮) = 70:30	85.5	1.1
二氯甲烷	90.0	2.0
V(二氯甲烷):V(正己烷) = 50:50	80.3	7.5

由表 1 可见, 4 种洗脱剂中二氯甲烷回收率较高, 达到 90.0%, 甲醇回收率仅为 70.0%。这 4 种洗脱剂大致是从极性向极性弱过渡, 通过比较可得, 洗脱剂极性太强或太弱, 回收率都会有所下降。

2.3 精密度与加标回收率

在蒸馏水、地下水和河水样品 (水样本身都未检测出马拉硫磷) 中分别加入马拉硫磷标液 0.1 mg/L、0.5 mg/L 和 2.5 mg/L, 测定 3 次, 结果见表 2。

表 2 精密度与加标回收率 (n = 3)

加标量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	蒸馏水		地下水		河水	
	平均回收率 / %	相对标准偏差 / %	平均回收率 / %	相对标准偏差 / %	平均回收率 / %	相对标准偏差 / %
0.1	84.7	1.9	89.5	2.0	87.0	1.3
0.5	90.1	1.2	87.7	1.2	79.0	2.2
2.5	109	0.7	98.0	1.0	89.8	0.9

[参考文献]

[1] 中国医学科学院卫生研究所. 地面水水质监测检验方法

[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1979. 52

[2] 郑海涛, 刘菲, 刘永刚. 固相萃取 - 气相色谱法测定水中多环芳烃 [J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 148