

气相色谱法测定地表水中百菌清和菊酯类农药

曹爱丽 孙睿华

(上海市浦东新区环境监测站, 上海 200135)

摘要: 采用正己烷萃取地表水中的百菌清和 6 种菊酯类农药, 通过毛细管气相色谱法-电子捕获检测器(GC-ECD)定性定量。供试农药的线性范围: 百菌清为 10.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 200 $\mu\text{g/L}$, 6 种菊酯类为 50.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$; 方法检出限分别为: 百菌清 0.054 $\mu\text{g/L}$, 甲氰菊酯 0.62 $\mu\text{g/L}$, 三氟氯氰菊酯 0.68 $\mu\text{g/L}$, 氯菊酯 0.40 $\mu\text{g/L}$, 氰戊菊酯 0.65 $\mu\text{g/L}$, 氟戊菊酯 0.78 $\mu\text{g/L}$, 溴氰菊酯 0.15 $\mu\text{g/L}$; 对地表水样品 3 个质量浓度水平的平均加标回收率为 91.3% ~ 118%, 6 次平行测定的 RSD < 5%。

关键词: 液液萃取; 气相色谱法; 百菌清; 菊酯类农药; 地表水

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)04-0042-03

Determination of Chlorothalonil and Pyrethroid Pesticides in Water by GC

CAO Ai-li, SUN Rui-hua

(Pudong Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

Abstract: A method for determining concentrations of chlorothalonil and 6 pyrethroid pesticides in surface water was developed by using GC-ECD with capillary column, the contaminants being extracted from surface water by *n*-hexane. The linear ranges of 7 pesticides were 10.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 200 $\mu\text{g/L}$ (chlorothalonil) and 50.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$ (fenprothrin, cyhalothrin, permethrin, cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin). The average recoveries of pesticides by spiking ranged from 91.3% to 118%; RSD ranged from 0.8% to 4.9%. The method detection limits are: chlorothalonil 0.054 $\mu\text{g/L}$, fenprothrin 0.62 $\mu\text{g/L}$, cyhalothrin 0.68 $\mu\text{g/L}$, permethrin 0.40 $\mu\text{g/L}$, cypermethrin 0.65 $\mu\text{g/L}$, fenvalerate 0.78 $\mu\text{g/L}$, deltamethrin 0.15 $\mu\text{g/L}$.

Key words: Liquid-liquid extraction (LLE); Gas chromatography (GC); Chlorothalonil; Pyrethroid; Surface water

百菌清作为一种广谱杀菌剂被大量作用在土壤和蔬菜上, 多种菊酯类农药也被大量使用在蔬菜生长中, 对土壤和水体造成不同程度的污染。关于土壤和蔬菜中百菌清和菊酯类农药的测定方法文献报道较多, 主要是针对不同基质的前处理^[1-5]。氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯等 3 种农药可用于棉花等作物, 经常同时使用, 因而其同时测定条件的确定显得尤为重要。测定水中百菌清和菊酯类农药时, 常用的富集方法有液液萃取 (LLE)、固相萃取 (SPE)、超临界萃取 (SFE) 和固相微萃取 (SPME) 等^[6-7]。今采用液液萃取-气相色谱电子捕获检测器 (GC-ECD) 同时测定地表水中百菌清和 6 种菊酯类农药, 方法分离效果好, 检测快速。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪 (配 ECD 检测器) 美国安捷伦科技有限公司; EYEL4 型分液漏斗振荡器, 上海爱朗仪器有限公司; Turbopak II 型氮吹浓缩仪, 美国 Caliper Life Sciences 公司。

百菌清、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品 (100 mg/L), 溶剂为正己烷 (色谱纯), 农业部环境保护科研监测所; 无水硫酸钠, 在马弗炉中于 350 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h, 冷

收稿日期: 2012-05-04; 修订日期: 2013-04-15

作者简介: 曹爱丽 (1985-), 女, 上海人, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测科研开发工作。

却后装入磨口玻璃瓶,置于干燥器中保存;玻璃棉或脱脂棉(过滤用),在索氏提取器上用石油醚提取 4 h,晾干后备用;氯化钠(分析纯)。

1.2 气相色谱条件

ECD 检测器; HP-5 型石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 载气、尾吹气为氮气(纯度 > 99.999%); 载气流量 4.0 mL/min; 柱温 180 °C,保持 2 min,以 10 °C/min 的速率升至 200 °C,再以 5 °C/min 的速率升至 270 °C,保持 10 min; 进样口温度 280 °C; 检测器温度 300 °C; 进样方式为分流进样,分流比 10:1; 进样体积 1.0 μL; 外标法定量。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

取 100 mL 水样置于 250 mL 分液漏斗中,加入 10 g 氯化钠,待其完全溶解后,加入 10 mL 正己烷,振摇放气后置于振荡器上剧烈振荡 10 min,静置 10 min,分层。重复萃取 1 次,合并有机相,通过装有无水硫酸钠的漏斗脱水,接至浓缩瓶中,置于氮吹浓缩仪上浓缩。浓缩液用正己烷定容至 5.0 mL,供气相色谱测定。

1.3.2 标准曲线绘制

取 6 个 10 mL 容量瓶,以正己烷为溶剂,配制 0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 百菌清标准溶液系列,以及 0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L 6 种菊酯类农药混合标准溶液系列。分别进样 1.0 μL,测定峰面积,以标准系列质量浓度 ρ(μg/L) 为横坐标,对应的色谱峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 柱温的选择

柱温对于多组分农药残留分析十分重要。柱温过低,分析时间长,分析效果好;柱温过高,分析时间短,而分离效果差。经试验比较,选择 1.2 中确定的柱温条件。

2.2 标准气相色谱峰

在上述条件下测定 200 μg/L 百菌清和 1 000 μg/L 6 种菊酯类农药混合标准溶液,色谱峰见图 1。其中 5、6、7 为未完全分离的氯氰菊酯异构体,8、9 为氰戊菊酯异构体(通过单标定性确定)。由图 1 可见,各农药组分得到了有效的分

离,峰形好,且杂质对待测组分基本无干扰。

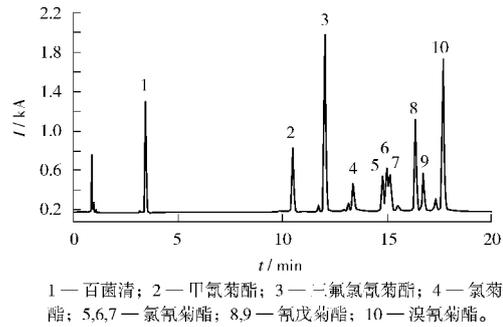


图 1 百菌清和 6 种菊酯类农药标准气相色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of chlorothalonil and 6 pyrethroid pesticides

2.3 标准曲线

在上述条件下测定百菌清和 6 种菊酯类农药混合标准溶液系列,绘制标准曲线,线性范围、回归方程与相关系数见表 1。

表 1 标准曲线

Table 1 Standard curves

农药	线性范围 ρ/(μg·L ⁻¹)	回归方程	相关系数 r
百菌清	10.0 ~ 200	y = 18.4x + 17.4	0.999 7
甲氰菊酯	50.0 ~ 1 000	y = 3.74x + 25.0	0.999 9
三氟氯氰菊酯	50.0 ~ 1 000	y = 10.8x - 297	0.997 4
氯菊酯	50.0 ~ 1 000	y = 1.79x + 20.9	0.999 4
氯氰菊酯	50.0 ~ 1 000	y = 8.73x - 45.2	0.999 8
氰戊菊酯	50.0 ~ 1 000	y = 5.95x - 114	0.998 8
溴氰菊酯	50.0 ~ 1 000	y = 10.6x - 385	0.995 8

2.4 检出限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168 - 2010) 中对于检出限测定的要求,配制含百菌清 0.2 μg/L、6 种菊酯类农药 2.0 μg/L 的纯水加标样品,平行测定 7 次,计算方法检出限与测定下限,见表 2。

由表 2 可见,该方法对百菌清和 6 种菊酯类农药的检出限符合对于多组分、且空白试验中未检出目标物质的方法检出限的要求。其中,百菌清和溴氰菊酯的检出限低于《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 的相关规定(百菌清 0.4 μg/L,溴氰菊酯 0.2 μg/L)^[8],说明该方法能够满足地表水的检测要求。

表 2 方法检出限与测定下限

Table 2 Test results of method detection limits and minimum quantitative detection limits

农药	百菌清	甲氰菊酯	三氟氯菊酯	氯菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
检出限	0.054	0.62	0.68	0.40	0.65	0.78	0.15
测定下限	0.22	2.48	2.72	1.60	2.60	3.12	0.60

2.5 精密度与加标回收试验

对地表水样品进行百菌清和 6 种菊酯类农药 3 个质量浓度水平的加标试验,用该方法平行测定

6 次,回收率在 90.5% ~ 122% 范围内,平均回收率在 91.3% ~ 118% 范围内,RSD < 5%,准确度与精密度良好,结果见表 3。

表 3 精密度与加标回收试验结果

Table 3 Test results of precision and spiked recovery

农药	添加质量浓度 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%						平均回收率 /%	RSD /%
		1	2	3	4	5	6		
百菌清	0.50	110	106	112	107	110	110	109	2.0
	2.00	112	103	114	106	114	103	109	4.9
	10.0	92.5	90.5	91.0	91.0	91.0	92.0	91.3	0.8
甲氰菊酯	2.50	107	108	107	110	107	111	108	1.6
	10.0	118	117	120	115	119	110	116	3.1
	50.0	112	109	113	109	109	110	110	1.6
三氟氯氰菊酯	2.50	119	116	118	110	119	110	115	3.7
	10.0	90.6	99.1	92.4	102	92.5	99.3	96.0	4.9
	50.0	115	111	113	110	109	113	112	2.0
氯菊酯	2.50	104	99.2	102	96.5	102	103	101	2.7
	10.0	119	116	122	117	121	116	118	2.2
	50.0	113	108	110	106	106	97.5	107	4.9
氯氰菊酯	2.50	109	106	109	107	110	109	108	1.4
	10.0	113	107	112	105	112	105	109	3.4
	50.0	106	105	108	106	104	108	106	1.5
氰戊菊酯	2.50	113	107	111	108	112	107	110	2.4
	10.0	98.1	97.6	99.8	101	99.6	103	99.8	2.0
	50.0	117	113	116	111	107	115	113	3.3
溴氰菊酯	2.50	115	112	115	107	116	107	112	3.7
	10.0	94.7	98.5	97.8	101	98.2	99.6	98.3	2.2
	50.0	114	112	111	110	105	112	111	2.8

3 结语

采用正己烷萃取、气相色谱电子捕获检测器同时测定地表水中的百菌清和 6 种菊酯类农药,方法操作简便,分离效果好,干扰少,检出限低,回收率稳定,适用于地表水样品的检测。

[参考文献]

- [1] 王英健. 气相色谱法测定土壤中菊酯类农药残留[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 55-57.
- [2] 刘振坤, 蔡继红. 气相色谱法测定蔬菜中菊酯类农药[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 31-35.
- [3] 康长安, 何娟, 杨柳, 等. 色谱、光谱及联用技术在多农药残留检测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 9-14.
- [4] 谢艳丽, 梁振益, 章程辉, 等. 气相色谱法检测蔬菜中百菌清、联苯菊酯、氟氯氰菊酯残留量[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(5): 2678-2679.
- [5] 杨林飞, 胡卓, 罗建平, 等. 气相色谱法同时测定蔬菜中百菌清、甲氰菊酯、氯氰菊酯及溴氰菊酯类农药残留[J]. 河南预防医学杂志, 2012, 23(1): 17-18, 35.
- [6] 康跃惠, 张干, 盛国英, 等. 固相萃取法测定水源水中的有机磷农药[J]. 中国环境科学, 2000, 20(1): 1-4.
- [7] 马娜, 陈玲, 熊飞. 固相萃取技术及其研究进展[J]. 上海环境科学, 2002, 21(4): 181-184, 188.
- [8] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.