

气相色谱法测定水中呋喃丹

张鑫^{1,2}, 丁清波²

(1. 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093; 2. 淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001)

摘要:建立了二氯甲烷提取、高效毛细管柱分离、气相色谱-氮磷检测器测定水中呋喃丹的方法。优化了试验条件, 以 HP-5 和 HP-1301 双柱定性, 方法在 0.00 mg/L ~ 1.00 mg/L 之间线性良好, 检出限为 2.0×10^{-5} mg/L, RSD 6.5%, 加标回收率为 93.6% ~ 110%。

关键词:呋喃丹; 毛细管; 气相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2007)02-0036-03

Determination of Carbofuran in Water by Gas Chromatography

ZHANG Xin^{1,2}, DING Qing-bo²

(1. Environmental School, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China;

2. Huai'an Environmental Monitoring Center, Huai'an, Jiangsu 223001, China)

Abstract: A method was established for determination of carbofuran in water samples which extracted with dichloromethane, separated by fused silica capillary column and detected with GC-NPD. The experiment condition was optimized and the compound decided by double capillary columns HP-5 and HP-1301. The linear relation was excellent between instrument responds and calibration standard ranges both from 0.00 mg/L to 1.00 mg/L. The limits of detection in water sample were 2.0×10^{-5} mg/L. The relative standard deviation was within 6.5%, and the recovery was from 93.6% to 110%.

Key words: Carbofuran; Capillary; Gas chromatography; Water quality

呋喃丹是一种广泛用于粮食作物的氨基甲酸酯类杀虫剂, 具有触杀和胃毒作用^[1]。其毒理机制为抑制胆碱酯酶, 且与胆碱酯酶的结合不可逆, 因而毒性高, 被我国列为高毒性农药^[2]。我国目前尚无水中呋喃丹的标准监测方法, 仅在《渔业水质标准》(GB 11607-89) 中对其有限量规定 (0.01 mg/L)。今在中性条件下, 采用二氯甲烷提取, 高效毛细管柱分离, 气相色谱-氮磷检测器 (NPD) 测定水中呋喃丹, 回收率高且稳定。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 配氮磷检测器 (NPD), 美国 Agilent 仪器公司; HGC-12 型氮气浓缩仪, 江苏汉邦科技公司。

呋喃丹标准储备液: 100 mg/L (用丙酮作溶

剂), 在 4℃ 可储存 1 年; 磷酸缓冲溶液; 丙酮、二氯甲烷, 色谱纯试剂。

1.2 色谱条件

1.2.1 条件一

HP-5 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m) 石英毛细管柱; 进样口温度 250℃, 不分流进样; 柱温: 90℃ (0.5 min) 以 15℃/min 升至 180℃ (7.0 min); 柱流量 1.0 mL/min; 检测器温度 300℃; 氢气流量 3.0 mL/min; 空气流量 60 mL/min; 尾吹气流量 10 mL/min; 检测器氢气关闭时间 1.9 min, 开启时间 2.8 min。

在上述条件下, 样品中其他有机磷类、有机氮类和氨基甲酸酯类农药均不影响呋喃丹的测定。

收稿日期: 2006-05-22; 修订日期: 2007-01-30

作者简介: 张鑫 (1981—), 男, 江苏淮安人, 助理工程师, 在读硕士, 从事环境监测与环境修复工作。

1.2.2 条件二

HP - 1301 (15 m × 0.32 mm × 1.00 μm) 石英毛细管柱; 进样口温度 250, 不分流进样; 柱温: 90 (0.5 min) 以 25 /min 升至 180 (7.0 min); 柱流量 1.0 mL/min; 检测器温度 300; 氢气流量 3.0 mL/min; 空气流量 60 mL/min; 尾吹气流量 10 mL/min; 检测器氢气关闭时间 0.9 min, 开启时间 2.2 min.

1.3 样品预处理

取 500 mL 水样, 用磷酸缓冲溶液调节 pH 值为 7, 加 5 g 氯化钠, 密封震荡均匀, 分别用 30 mL、30 mL、20 mL 二氯甲烷提取 3 次, 合并有机相, 过 10 cm 无水硫酸钠柱脱水, 用 KD 浓缩器浓缩至 2 mL 左右, 用氮吹仪吹干, 冷却后加入 10 mL 丙酮, 用氮气再次吹干, 用丙酮定容至 1 mL, 供气相色谱分析。呋喃丹的标准色谱峰见图 1、图 2。

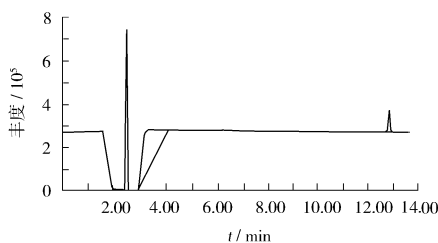


图 1 HP - 5 柱上呋喃丹的标准色谱峰

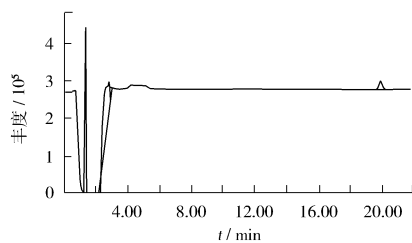


图 2 HP - 1301 柱上呋喃丹的标准色谱峰

2 结果与讨论

2.1 前处理方法

水中呋喃丹等氨基甲酸酯类农药的提取方法, 国外的标准方法或文献报道较少。参考食品、蔬菜中氨基甲酸酯类农药的提取方法, 较为常见的提取溶剂是二氯甲烷, 但二氯甲烷在 NPD 上出峰严重拖尾, 干扰检测, 所以提取完成后需转换溶剂, 可采用丙酮、甲醇、甲基叔丁基醚 (MTBE) 等^[3-5]。该试验选用的溶剂是价格便宜、相对毒性较小的

丙酮。

对二氯甲烷的提取次数进行了试验。一次提取的回收率为 58.8% ~ 79.4%, 两次提取的回收率为 79.9% ~ 93.6%, 三次提取的回收率为 89.5% ~ 108%。因此, 该试验采用三次二氯甲烷提取方法。

试验中还发现, 使用一次氮吹, 不能彻底除去二氯甲烷, 而采用两次氮吹, 则基本能除去二氯甲烷, 不干扰检测。

2.2 色谱柱的选择

根据保留时间定性分析时, 对于成分复杂的样品, 使用单一毛细管柱往往会有不明杂质峰干扰, 出现假阳性情况, 影响测定结果。在试验中, 采用 HP - 5 毛细管柱和 HP - 1301 毛细管柱同时定性定量, 对用两种色谱柱检测均为阳性且定量结果相差不超过 25% 的样品判为检出, 否则为干扰^[6]。

2.3 柱温的选择

样品中如果只有呋喃丹一种氨基甲酸酯农药, 则可以将柱温设定得尽可能高一些, 以缩短分析时间。而实际样品中可能含有其他的有机磷类和氨基甲酸酯类农药, 在 NPD 上均有响应, 干扰测定结果, 因而试验采用程序升温的方法。在样品中添加一定量的乐果、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、敌敌畏、毒死蜱、久效磷、甲萘威、巴沙等农药, 在该试验条件下, 均不影响呋喃丹的测定。

2.4 标准曲线与方法检出限

分别测定 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 呋喃丹标准系列, 绘制标准曲线, 回归方程为 $Y = 2.40 \times 10^5 X - 2.10 \times 10^3$, 相关系数 $r = 0.9994$ 。

连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差。当取样 500 mL 时, 计算方法检出限为 2.0×10^{-5} mg/L。

2.5 精密度

在 500 mL 空白水中添加 3 种不同浓度的呋喃丹, 按照样品制备方法处理, 测定结果见表 1。

表 1 精密度试验结果 (n = 6)

化合物名称	添加值 m/μg	测定值 m/μg						RSD /%
		1	2	3	4	5	6	
呋喃丹	0.50	0.56	0.53	0.49	0.52	0.59	0.56	6.5
	2.50	2.47	2.55	2.43	2.59	2.56	2.61	2.8
	4.50	4.56	4.52	4.65	4.45	4.52	4.62	1.6

2.6 准确度

在 500 mL 空白水中添加 0.05 μg 呋喃丹, 按照样品制备方法处理, 测定结果见表 2。

表 2 准确度试验结果 (n=6)

化合物名称	添加值 m/μg	加标回收率 /%					平均加标回收率 /%
		1	2	3	4	5	
呋喃丹	0.05	103	93.6	110	104	102	97.3

2.7 实际水样测定

应用该方法测定 3 份地表水样, 呋喃丹质量浓度分别为 0.016 mg/L、0.025 mg/L、0.043 mg/L, 加标回收率分别为 103%、101%、106%。

3 结论

采用二氯甲烷提取, 气相色谱 - 氮磷检测器测定水中的呋喃丹, 检出限低, 精密度良好, 回收率高, 测定结果令人满意。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国卫生部. GB/T 17331 - 1998 食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.

[2] 杨大进, 方从容, 张莹. 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯农药多残留的测定 [J]. 中国食品卫生杂志, 1997, 9(5): 9 - 11.

[3] MATTERN G C, SINGER G M, LOUIS J, et al Determination of several pesticides with a chemical ionization ion trap detector [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(2): 402 - 407.

[4] 李娟, 赵永刚, 丁曦宁. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定地表水中氨基甲酸酯类农药 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 33 - 34.

[5] 李萍. 氨基甲酸酯农药残留分析方法 [J]. 国外医学卫生学分册, 1999, 26(6): 366 - 371.

[6] EPA 507, Determination of nitrogen and phosphorus-containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen and phosphorus detector [S].

(上接第 35 页)

表 2 方法检出限与定量下限 μg/L

化合物	添加量	标准偏差 s	检出限	定量下限
1,2 - 二氯苯	20.0	0.273	0.82	2.73
1,3 - 二氯苯	20.0	0.247	0.74	2.47
1,4 - 二氯苯	20.0	0.297	0.89	2.97
1,3,5 - 三氯苯	4.0	0.056	0.17	0.56
1,2,4 - 三氯苯	4.0	0.068	0.20	0.68
1,2,3 - 三氯苯	4.0	0.071	0.21	0.71
1,2,4,5 - 四氯苯	2.0	0.024	0.07	0.24
1,2,3,5 - 四氯苯	2.0	0.036	0.11	0.36
1,2,3,4 - 四氯苯	2.0	0.023	0.07	0.23
五氯苯	0.8	0.014	0.04	0.14
六氯苯	0.4	0.008	0.02	0.08

表 3 精密度与加标回收试验结果 (n=6)

化合物	加入量	测得量	回收率	RSD
	/(μg · L ⁻¹)	/(μg · L ⁻¹)	/%	/%
1,2 - 二氯苯	100	94.7	94.7	1.4
1,3 - 二氯苯	100	93.7	93.7	1.6
1,4 - 二氯苯	100	101	101	1.6
1,3,5 - 三氯苯	20.0	17.9	89.5	3.4
1,2,4 - 三氯苯	20.0	18.0	90.0	3.6
1,2,3 - 三氯苯	20.0	18.2	91.0	3.7
1,2,4,5 - 四氯苯	10.0	10.1	101	2.8
1,2,3,5 - 四氯苯	10.0	9.05	90.5	4.3
1,2,3,4 - 四氯苯	10.0	10.1	101	3.0
五氯苯	4.0	3.66	91.5	5.2
六氯苯	2.0	1.67	83.5	5.1

各组分的添加回收率在 83.5% ~ 101% 之间, 表明该方法有良好的精密度与准确度, 完全能达到地表水的监测要求。精密度与加标回收试验结果见表 3。

2.5 样品分析

用该方法对饮用水、长江南京段各断面和部分废水样品检测, 结果表明, 在饮用水和长江各断面水中氯苯类化合物均未检出, 废水样品中也仅检出微量的氯苯类有机污染物, 远低于集中式饮用水源地的标准限值, 说明在本地区此类物质对人们的生活影响不大。

[参考文献]

[1] 周志航, 陈建军, 方治, 等. 水中痕量氯苯类化合物的富集及测定 [J]. 色谱, 1997, 15(2): 176 - 177.

[2] 杨红斌. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速分析水中氯苯类化合物 [J]. 理化检验 - 化学分册, 1999(3): 2 - 4.

[3] 顾海东. 吹扫捕集 - 气相色谱法测定水中挥发性卤代烃和氯苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(6): 26 - 28.

[4] 王若苹. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速同步分析水中硝基苯类及氯苯类化合物 [J]. 中国环境监测, 2005(6): 4 - 5.

[5] 刘斌, 徐民, 陈山, 等. 顶空 - 毛细管气相色谱法测定水中氯苯类化合物 [J]. 黑龙江环境通报, 2006(4): 25 - 26.