

水中有机磷农药分析前处理方法探讨

吴建伟, 李江

(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘 要: 分别采用液-液萃取、固相萃取前处理方法, 提取水中 10 种常见的有机磷农药, 对比了这两种提取方法的测定结果、经济成本、花费时间及对环境的影响, 建议逐步用固相萃取法取代液-液萃取法提取水中有机磷农药。

关键词: 有机磷农药; 液-液萃取; 固相萃取; 气相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)02-0065-03

Research on Pretreatment in Determination of Organophosphorous Pesticide in Water

WU Jian-wei, LI Jiang

(Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: The methods of LLE and SPE were used to extract 10 kinds of Organophosphorous pesticides in water. The detective values, the economic costs, spending time and environmental impacts of the two methods were compared. The results indicated that solid-phase extraction could gradually replaced liquid-liquid extraction for the treatment of organophosphorus pesticides determination in the water.

Key words: Organophosphorous pesticide; LLE (Liquid-liquid extraction); SPE (Solid phase extraction); Gas Chromatography; Water quality

国内外对环境水中有机磷农药的测定已经有了较为系统的监测分析方法。有机磷农药的测定方法主要包括: 氮磷检测器气相色谱法^[1], 膜萃取气相色谱法^[2], 动态液相微萃取气相色谱法^[3]等。现选定相对成熟的气相色谱测定方法, 分别对液-液萃取和固相萃取两种提取方法的具体操作、测定结果的精密度和准确度、使用成本, 以及对环境的影响等方面对比。

1 实验部分

1.1 仪器设备及试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 氮磷检测器 (NPD); 色谱柱: DB-1701 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

Buchi R205/215 旋转蒸发仪; 氮吹浓缩仪; 抽滤装置; 固相萃取仪; Millipore 超纯水仪。

二氯甲烷, 丙酮, 乙酸乙酯 (均为色谱纯); 无水硫酸钠 (分析纯, 经马弗炉 400 °C 烘烤 4 h, 置于

干燥器中保存); 10 种有机磷农药 (敌敌畏、甲胺磷、甲拌磷、对硫磷、马拉硫磷、甲基对硫磷、氧化乐果、乐果、久效磷、毒死蜱) 标准溶液; 氯化钠 (分析纯)。

1.2 水样的选取与加标

纯水加标与对实际样品加标的测定结果可能存在差异, 所以采集地表径流水样作为研究对象, 对该水样不同浓度加标样品及平行样品多次重复测定, 结果计算精密度、准确度。

1.3 样品处理程序

液-液萃取法的步骤: 量取 250 mL 水样, 置 500 mL 分液漏斗中, 待加入的 10 g 氯化钠溶解后加入 30 mL 二氯甲烷, 振荡萃取 10 min, 静置分层, 收集有机相; 用 30 mL 二氯甲烷再萃取 1 次, 合并有机相; 有机溶剂经无水硫酸钠脱水后旋转蒸发至

收稿日期: 2008-12-02; 修订日期: 2009-02-25

作者简介: 吴建伟 (1963—), 男, 江苏靖江人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测和研究。

约 5 mL,氮吹浓缩并准确定容至 1.0 mL,供气相色谱测定使用。

固相萃取法的步骤^[4-5]:将水样调节 pH 值为 6~7;依次用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 丙酮、5 mL 去离子水活化浸润 C₁₈固相萃取小柱;将 100 mL 待测水样控制流量为 2 mL/min 通过 C₁₈固相萃取小柱;用 10 mL 乙酸乙酯淋洗固相萃取小柱,收集淋洗液,氮吹浓缩并准确定容至 1.0 mL,供气相色谱测

定使用。

2 结果及讨论

2.1 两种前处理方法结果

取 4 份平行水样,分别两种不同浓度加标,每个样品平行测定 6 次,计算精密度、准确度,结果见表 1。

表 1 两种前处理方法测定结果

化合物名称	加标后理论值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	液-液萃取			固相萃取		
		测定均值	回收率	RSD	测定均值	回收率	RSD
		$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	/%	/%	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	/%	/%
甲胺磷	10.0	7.28	72.8	10.0	7.45	74.5	6.8
	50.0	35.9	71.7	4.6	38.6	77.2	4.5
久效磷	25.0	23.0	92.1	7.8	23.8	95.2	8.0
	125	114	90.9	4.2	120	95.8	3.4
毒死蜱	10.0	8.13	81.3	4.3	8.59	85.9	2.1
	50.0	41.7	83.4	3.1	44.6	88.1	2.8
敌敌畏	5.0	3.74	74.8	9.7	3.56	71.2	10.2
	25.0	20.0	79.8	5.4	20.4	81.5	7.6
氧化乐果	25.0	20.2	80.7	8.7	21.3	85.2	8.0
	125	103	82.7	6.7	106	84.8	7.2
对硫磷	10.0	8.79	87.9	7.2	9.03	90.3	6.2
	50.0	44.7	89.3	4.6	46.5	93.1	3.6
乐果	10.0	10.3	103	10.0	10.1	101	8.2
	50.0	52.1	104	9.2	50.8	102	5.9
马拉硫磷	20.0	16.5	82.5	7.0	17.3	86.4	6.6
	100	83.6	83.6	3.4	87.2	87.2	2.6
甲拌磷	10.0	7.02	70.2	10.0	6.85	68.5	9.0
	50.0	37.1	74.2	5.8	36.4	72.9	5.6
甲基对硫磷	10.0	8.49	84.9	5.1	8.50	85.0	4.2
	50.0	43.1	86.1	4.5	43.6	87.1	4.6

表 1 可见,10 种有机磷农药采用两种前处理方法的精密度和准确度相当,均能够达到水质监测的要求。

2.2 两种前处理方法的特点

2.2.1 液-液萃取的特点

优点: 需要的设备简单,分液漏斗为每个实验室所必备; 操作过程简单易行,有一定化学基础的分析人员即可熟练操作。

缺点: 当取样量较大时,为达到所需的萃取效率,需要重复萃取数次,需要更多的操作步骤和时间; 根据萃取比,可能需要较大体积的萃取溶剂,产生的废液量较多; 溶剂的使用,特别是易挥

发有机溶剂的使用,易对周围环境造成污染,对分析人员的健康产生危害; 萃取完毕后需要增加溶剂脱水的步骤。

2.2.2 固相萃取的特点

优点: 所需的溶剂量小; 自动化程度高,可实现样品吸取和萃取过程的自动化; 在固相萃取小柱中加入适量无水硫酸钠,即可脱去萃取溶剂残留的水分,不需要增加的脱水步骤; 产生的废液较少,对环境和人体造成损害较小。

缺点: 需要固相萃取装置,目前并非所有的实验室具有该设备; 需要购买固相萃取小柱,并且通常是一次性使用; 为达到较好的萃取效率,

萃取时要求采用较小的流量,当取样量较大时,萃取过程时间较长。

分别对比两种前处理方法成本,液-液萃取需要 16 05 元,固相萃取需要 18 40 元,结果见表 2。

2.2.3 两种方法对比分析

表 2 处理单个样品两种方法经济成本对比

项目	液-液萃取		固相萃取	
	用量	成本/元	用量	成本/元
主要试剂	二氯甲烷:约 70 mL	14.50	乙酸乙酯:15 mL 丙酮:5 mL	3.50
	氯化钠:10 g	0.50	无水硫酸钠:约 2 g	0.10
固相萃取小柱	不需要	0.00	C ₁₈	14.5
高纯氮气	需要	0.30	需要	0.30
旋转蒸发	需要	0.75	不需要	0.00

液-液萃取法的成本主要花费在使用溶剂;固相萃取法的成本主要为固相萃取小柱的购买费用;但无论是处理单个样品或成批的样品,固相萃取前处理方法的经济成本约比液-液萃取高出 14.6%。在处理单个样品时,固相萃取所需时间比液-液萃取平均多 10 min;仅以单个样品的时间对比,液-液萃取法优于固相萃取法,见表 3。

表 3 处理单个样品两种方法时间对比 min

实验步骤	液-液萃取	固相萃取
萃取	40	60
旋转蒸发	10	0
氮吹浓缩	15	15
器皿洗涤	5	5
合计	70	80

当样品数量较多时,两种方法均可同时处理数个样品,以节省时间。但由于固相萃取法的操作较为简便,耗时较长的步骤是使水样缓慢通过 C₁₈固相萃取小柱,此时不需要人工操作;而液-液萃取法需要加入溶剂、振荡放气、静置等步骤,操作较为复杂、用工较多。所以与液-液萃取法相比,固相萃取法操作更为简便、更节省人力。

液-液萃取法需要的有机溶剂体积为固相萃取法的三四倍,并且液-液萃取使用的溶剂二氯甲烷毒性比固相萃取法使用的乙酸乙酯毒性更大;溶剂挥发会对实验室及周围环境造成较大污染。所以,固相萃取法更适合作为水中有机磷测定的样品前处理方法^[6-8]。

3 结语

液-液萃取和固相萃取两种前处理方法是目前两种广为使用的样品前处理方法。在日常样品分析工作中,实验室可根据自身的设备、资金等条件,选择适合的前处理方法。

固相萃取法的经济成本、时间成本均比液-液萃取法略高,但具有有机溶剂用量少、对环境污染小、自动化程度高、节省人工、萃取效率高等优点。建议可逐步用固相萃取法取代液-液萃取法,作为水中有机磷农药测定的主导前处理方法。

[参考文献]

[1] 马庆立,樊德方,陈鹤鑫. 土壤及水中甲胺磷残留量的气相色谱测定方法[J]. 农业环境保护, 1990, 9(5): 35-36.

[2] 徐鹏祥,袁东星. 水样中痕量有机磷农药的膜萃取-气相色谱法测定[J]. 分析化学, 2002, 30(3): 321-323.

[3] 金晓英,袁东星. 动态液相微萃取-气相色谱法测定水样中有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2005, 33(3): 347-350.

[4] 王祎亚,饶竹. 大口径毛细管柱气相色谱法测定水中 15 种有机磷农药[J]. 矿岩测试, 2007, 16(1): 17-20.

[5] 董丽华,董玉莲. 固相萃取-气相色谱法测定水中毒死蜱[J]. 分析测试技术及仪器, 2008, 14(1): 30-33.

[6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2003.

[7] 刘永波,张明霞,薛瑞芳. GC-MS法测定多种有机磷农药残留[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(5): 27-30.

[8] 唐建设,项丽. 固相萃取-气相色谱法测定水样中马拉硫磷残留[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 7(5): 31-32.