

# 小体积液液萃取 - GC/MS 法测定地表水中有机磷农药

缪建军<sup>1</sup>, 张颖<sup>2</sup>, 吕天峰<sup>2</sup>, 张宝<sup>2</sup>

(1. 南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006 2 中国环境监测总站, 北京 100012)

**摘要:** 采用小体积液液萃取 - 气相色谱 / 质谱联用法测定地表水中有机磷农药, 以 1.2 mL 正己烷为萃取剂, 磷酸三苯酯为内标, 对 8 种目标化合物的富集倍数达 156~436。方法在 1.00 μg/L~20.0 μg/L 范围内线性良好, 8 种有机磷农药的检出限均为 0.2 μg/L, 实际水样平行测定的 RSD 为 2.1%~9.7%, 平均加标回收率为 86.0%~110%。

**关键词:** 有机磷农药; 小体积液液萃取; 气相色谱 / 质谱联用法; 地表水

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011)01-0057-04

## Determination of Organophosphorus Pesticide in Surface Water by GC/MS with Small Volume Liquid-liquid Extraction

MAO Jian-jun<sup>1</sup>, ZHANG Yin<sup>2</sup>, LV Tian-feng<sup>2</sup>, ZHANG Bao<sup>2</sup>

(1. Environmental Monitoring Center of Nantong, Nantong, Jiangsu 226006 China;

2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

**Abstract** Organophosphorus pesticides in surface water were determined by GC/MS with a small volume liquid-liquid extraction (SVLLE). The method used 1.2 mL *n*-hexane as extraction solution, triphenyl phosphate as internal standard and preconcentration factors of 8 compounds of the pesticides between 156 and 436. Results showed good linearity of method was obtained range from 1.00 μg/L to 20.0 μg/L; detection limits of 8 kinds of organophosphorus pesticides were 0.2 μg/L; RSDs of parallel samples were between 2.1% and 9.7%; average spiked recoveries were between 86.0% and 110%.

**Key words** Organophosphorus pesticide; Small volume liquid-liquid extraction; GC/MS; Surface water

样品前处理是有机污染物测定的关键步骤,也是制约分析效率的主要因素。在环境有机污染物监测中,液液萃取是最常用的前处理方法,虽然它操作简单,但是通常要萃取 3 次以上,耗时耗力,且需要消耗大量有毒有害的有机溶剂,容易对环境造成二次污染。固相萃取法应用也较多,但操作复杂,成本较高。近年来发展的液相微萃取技术<sup>[1]</sup>,包括单滴微萃取、中空纤维液相微萃取、分散液液微萃取等,避免了使用大量有机溶剂造成二次污染的问题,已用于三氯苯<sup>[2]</sup>、多氯联苯<sup>[3]</sup>、有机氯<sup>[4]</sup>、酞酸酯类<sup>[5]</sup>、硝基苯类<sup>[6-7]</sup>污染物的测定,但因萃取剂体积很小,只有几 μL 到数十 μL,不便于收集进行仪器自动连续分析,从而降低了分析效率。今基于传统的液液萃取法,发展了一种小体积液液萃取方法,浓缩效果好,方法环保、简单、快速。

有机磷农药在农作物病虫害综合防治中发挥了巨大的作用,但其大量使用也导致农药残留在土壤、植物中,或漂浮在大气等环境介质中,通过降雨、沉降与径流的冲刷,渗透到附近水体或直接流入江河、湖泊和海洋,造成地下水和地表水水质污染<sup>[8]</sup>。长期饮用农药污染的水,可导致机体生理功能失调,危害人体健康。因此,水中有机磷农药的检测具有重要意义,也发展了多种检测方法<sup>[9]</sup>。今采用小体积液液萃取 - 气相色谱 / 质谱联用法 (GC/MS) 测定地表水中 8 种有机磷农药,获得了满意结果。

收稿日期: 2010-08-28 修订日期: 2010-12-09

作者简介: 缪建军 (1980-), 男, 江苏如皋人, 工程师, 博士, 从事环境监测分析工作。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

QP 2010 型气相色谱 / 质谱联用仪, 日本岛津公司。三乙基硫代磷酸酯、虫线磷、治螟磷、甲拌磷、乙拌磷、甲基对硫磷、对硫磷混合标准溶液, 百灵威公司; 马拉硫磷标准溶液, 环境保护部标准样品研究所; 磷酸三苯酯, 百灵威公司; 正己烷、二氯甲烷 (进口农残级); 甲苯 (分析纯); 氯化钠 (分析纯), 经 300 °C 干燥 3 h。

### 1.2 样品前处理

取 500 mL 水样置于 1 L 分液漏斗中, 加入 20 g 氯化钠, 10 μL 500 mg/L 磷酸三苯酯溶液和 1.2 mL 正己烷, 置于振荡器上充分振荡 5 min 分液, 取上层有机相作 GC/MS 分析。

### 1.3 工作曲线绘制

用二氯甲烷配制 100 mg/L 8 种有机磷农药混合标准储备液, 在 500 mL 纯水中分别加入 5 μL、10 μL、20 μL、40 μL、70 μL、100 μL, 得 1.00 μg/L、2.00 μg/L、4.00 μg/L、8.00 μg/L、14.0 μg/L、20.0 μg/L 混合标准溶液系列。向各溶液中加入 10 μL 500 mg/L 磷酸三苯酯溶液作为内标, 按样品前处理步骤萃取后 GC/MS 分析, 用内标法绘制质量浓度 - 响应工作曲线。

### 1.4 GC/MS 分析条件

色谱条件: DB-5MS 色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 1.0 μm); 升温程序为 60 °C 保持 1 min 以 30 °C/min 升至 180 °C, 再以 15 °C/min 升至 300 °C, 保持 4 min; 进样口温度 250 °C; 接口温度 280 °C; 不分流进样。

质谱条件: EI 离子源; 离子源温度 230 °C; 电离电压 70 eV。以选择离子扫描 (SIM) 方式定量, 分析物目标离子质量数见表 1。

表 1 分析物目标离子质量数

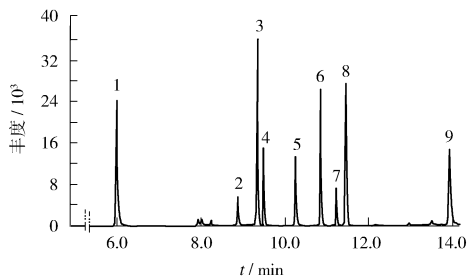
Table 1 Characteristic ions for target compounds

化合物	CAS 登录号	定量离子	参考离子
三乙基硫代磷酸酯	126-68-1	198	121 109
虫线磷	297-97-2	248	143 107
治螟磷	3689-24-5	322	121 97
甲拌磷	298-02-2	260	121 97
乙拌磷	298-04-4	274	97 186
甲基对硫磷	298-00-0	263	125 109
马拉硫磷	121-75-5	173	158 256
对硫磷	56-38-2	291	109 139
磷酸三苯酯 (内标)	115-86-6	326	170 215

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准总离子流

8 种有机磷农药标准总离子流 (TIC) 见图 1。由图 1 可见, 在上述分析条件下, 各组分峰形尖锐, 在 15 min 内得到很好的分离。



1—三乙基硫代磷酸酯; 2—虫线磷; 3—治螟磷; 4—甲拌磷; 5—乙拌磷; 6—甲基对硫磷; 7—马拉硫磷; 8—对硫磷; 9—磷酸三苯酯。

图 1 标准总离子流色谱峰

Fig 1 Total ion chromatogram

### 2.2 萃取溶剂的选择

试验了 3 种实验室常用的萃取溶剂, 分别为正己烷、甲苯和二氯甲烷, 加入体积均为 2 mL, 萃取富集效果见表 2。由表 2 可见, 二氯甲烷的富集效果最差, 仅有数十倍; 甲苯和正己烷的富集效果相近, 均能达到数百倍。由于正己烷的毒性比甲苯小, 该试验选择正己烷为萃取溶剂。

表 2 不同萃取溶剂的富集效果

Table 2 Concentration effects of different extractive solutions

化合物	富集倍数		
	二氯甲烷	甲苯	正己烷
三乙基硫代磷酸酯	29	240	219
虫线磷	20	125	109
治螟磷	32	243	260
甲拌磷	37	276	298
乙拌磷	34	275	267
甲基对硫磷	31	190	185
马拉硫磷	26	235	212
对硫磷	35	260	279

萃取溶剂的体积对富集效果也有影响, 分别试验了 0.7 mL、1.2 mL、1.5 mL、2 mL 正己烷的萃取效果, 结果见表 3。由表 3 可见, 随着萃取剂体积从 2 mL 减至 0.7 mL, 有机磷农药的富集倍数得到大幅提高。虽然较小的萃取剂体积可以获得较高的富集倍数, 但同时带来两个问题: 一是加入的溶剂体积很小, 加上正己烷在水中的溶解及在实验过

程中的挥发, 最终分液得到的萃取溶液体积很小, 如当萃取剂加入体积为 0.7 mL 时, 最终只能得到约 0.4 mL 的萃取液, 分液操作较难, 不便收集; 二是分析的精密变差, 使用 0.7 mL 萃取剂对 4.00  $\mu\text{g/L}$  加标样品的测定  $\text{RSD} > 25\%$ , 而当萃取剂体积  $> 1.2 \text{ mL}$  时,  $\text{RSD} < 10\%$ 。该试验综合考虑较高的富集倍数与较好的精密度, 选择加入 1.2 mL 正己烷。

表 3 不同体积正己烷的富集效果

Table 3 Concentration effects of different volume of *n*-hexane

化合物	富集倍数			
	0.7 mL	1.2 mL	1.5 mL	2 mL
三乙基硫代磷酸酯	535	357	305	219
虫线磷	184	156	135	109
治螟磷	731	417	325	260
甲拌磷	790	436	340	298
乙拌磷	761	436	335	267
甲基对硫磷	443	341	276	185
马拉硫磷	520	365	286	212
对硫磷	736	423	332	279

### 2.3 萃取体系中氯化钠的作用

通过在水相中加入盐来减小有机物在水中的溶解度, 是提高萃取效率的常用手段。在该液相小体积萃取试验中, 氯化钠不仅可以减小有机磷农药在水中的溶解度, 从而提高其在有机相正己烷和水中的分配系数, 得到较高的富集倍数, 还可以减小正己烷在水中的溶解度并防止乳化, 保障分液顺利进行, 从而获得良好的精密度。

### 2.4 精密度与加标回收试验

用该方法测定南通市某地表水样, 8 种有机磷农药均未检出。对该水样作 1.00  $\mu\text{g/L}$  和 8.00  $\mu\text{g/L}$  两个水平的加标试验, 平行测定 6 次, 平均回收率和 RSD 见表 4。

表 4 精密度与加标回收试验结果

Table 4 Test results of precision and spiked recovery

化合物	测定值 $\rho$ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.00 $\mu\text{g/L}$ 加标样		8.00 $\mu\text{g/L}$ 加标样	
		平均回收率 %	RSD %	平均回收率 %	RSD %
三乙基硫代磷酸酯	—	96.0	4.8	102	2.1
虫线磷	—	86.0	8.5	95.0	5.3
治螟磷	—	93.0	9.7	104	4.2
甲拌磷	—	94.0	9.4	109	5.0
乙拌磷	—	92.0	8.2	107	3.1
甲基对硫磷	—	91.0	9.5	98.0	6.0
马拉硫磷	—	89.0	8.4	96.0	4.8
对硫磷	—	95.0	7.6	110	3.2

### 2.5 工作曲线与方法检出限

在上述条件下测定 1.00  $\mu\text{g/L}$  ~ 20.0  $\mu\text{g/L}$  8 种有机磷农药混合标准溶液系列, 回归方程与相关系数见表 5。

相对于纯水中各目标化合物的质量浓度, 该方法对 8 种有机磷农药的富集倍数达 156 ~ 436, 富集效率与常规萃取氮吹浓缩法相当, 结果见表 5。

对工作曲线的最低质量浓度点分别作 6 次平行萃取测定, 以 3 倍标准偏差确定方法检出限, 结果见表 5。

表 5 工作曲线与方法检出限

Table 5 Standard curves and detection limits of method

化合物	线性范围 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数 $r$	富集倍数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
三乙基硫代磷酸酯	1.00 ~ 20.0	$y = 1.34x + 0.008$	0.999	357	0.2
虫线磷	1.00 ~ 20.0	$y = 0.443x + 0.016$	0.997	156	0.2
治螟磷	1.00 ~ 20.0	$y = 1.67x + 0.021$	0.995	417	0.2
甲拌磷	1.00 ~ 20.0	$y = 1.08x + 0.018$	0.995	436	0.2
乙拌磷	1.00 ~ 20.0	$y = 0.928x + 0.014$	0.996	436	0.2
甲基对硫磷	1.00 ~ 20.0	$y = 1.54x + 0.019$	0.996	341	0.2
马拉硫磷	1.00 ~ 20.0	$y = 0.512x + 0.011$	0.997	350	0.2
对硫磷	1.00 ~ 20.0	$y = 1.51x + 0.024$	0.995	423	0.2

### 3 结语

采用小体积液液萃取法处理地表水样品, 富集效果好, 与传统的液液萃取法相比, 有机溶剂用量少, 方法更环保, 萃取仅需一次, 操作简单、快速; 与微萃取法相比, 收集的萃取液多, 便于实现仪器自动连续分析。采用气相色谱/质谱联用法测定水中 8 种有机磷农药, 可同时实现样品的定性与定量, 方法精密度和准确度良好, 具有一定的移植性和推广性, 可提高环境监测有机样品的前处理效率。

#### [参考文献]

- [1] 王炎, 张永梅. 液相微萃取研究与应用 [J]. 化学进展, 2009, 21(4): 696-704
- [2] 沈昊宇, 赵永纲, 怀明敏, 等. 分散液-液微萃取-气相色谱/质谱联用法测定机械加工水基切削液及其废水中的三氯苯 [J]. 色谱, 2009, 28(1): 63-68
- [3] HU J, FU L Y, ZHAO X N, et al. Dispersive liquid-liquid micro-extraction combined with gas chromatography-electron capture de-

tection for the determination of polychlorinated biphenyls in soils [J]. Analytica Chimica Acta 2009(640): 100-105.

- [4] CORTADA C, VIDAL L, TEJADA S et al. Determination of organochlorine pesticides in complex matrices by single drop micro-extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta 2009(638): 29-35
- [5] 刘芄岩, 陈晓景, 李睿. 分散液液微萃取-气相色谱法测定白洋淀水中 PAEs [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 26-28.
- [6] 沈彬, 罗三嫻, 张占恩. 液相微萃取-气相色谱/质谱测定水中硝基苯类化合物 [J]. 分析科学学报, 2007, 23(6): 705-708.
- [7] 母应锋, 杨丽莉, 胡恩宇, 等. 一滴溶剂微萃取-毛细管气相色谱法分析水中的七种硝基苯类化合物 [J]. 色谱, 2007, 25(6): 876-880.
- [8] 汤亚飞, 王焰新, 蔡鹤生, 等. 有机磷农药的使用与污染 [J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(1): 20-23.
- [9] 吴建伟, 李江. 水中有机磷农药分析前处理方法探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 65-67.

(上接第 56 页)

步浓缩, 采用气相色谱 (ECD) 方法测定饮用水中痕量甲基汞。方法精密度较高, 重现性较好, 标准曲线相关系数达 0.9998, 实际水样平行测定的相对标准偏差 < 5%, 当水样采样体积为 1.0 L 时, 方法检出限达 0.03 ng/L, 能很好地满足饮用水中甲基汞测试的要求。回收率试验表明, 方法能很好地满足测试回收率的要求, 高、低质量浓度样品的加标回收率均可达到 80%, 且当水样 pH 值在 3~5 之间时, 回收率最高。此外, 结合饮用水监测要求, 对甲基汞测试的质量控制做了初步研究, 建议采用全程序空白、溶剂空白 (苯和盐酸)、平行样品、加标回收率和实验室质控样等质量控制手段来保证分析数据的准确性。

#### [参考文献]

- [1] 吴宏, 黄德乾, 金焰, 等. 环境样品中铅、镉、汞、硒形态分析研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(4): 9-17.
- [2] 王夔. 生命科学中的微量元素 [M]. 2 版. 北京: 中国计量出版社, 1996: 894-921.
- [3] 王喜梅, 连宁. 巯基棉富集气相色谱法测定水中微量甲基汞

[J]. 青海环境, 1999, 9(4): 151-159

- [4] 冯素萍, 温超, 沈永. 东平湖不同粒径底泥沉积物中汞的形态分布 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(6): 22-25
- [5] 国家环境保护总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [6] 商立海, 冯新斌, 阎海鱼, 等. 环境样品中甲基汞的分析方法综述 [J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 17-22
- [7] 肖业乘, 罗学华. GC 法测定水产品中的甲基汞残留 [J]. 热带农业科学, 2008, 28(3): 44-46.
- [8] HOLSBECK L, DAS H K, JOIRIS C R. Mercury in human hair and relation to fish consumption in Bangladesh [J]. Science of the Total Environment 1996, 186(3): 181-188
- [9] NAKAGAWA R, YUMIYA Y, HIROMOTO M. Total mercury intake from fish and shellfish by Japanese people [J]. Chemosphere, 1997, 35(12): 2909-2913
- [10] 张丽华, 胥学鹏, 史宝成, 等. 河流底泥中甲基汞、乙基汞的测定 [J]. 中国环境监测, 2005, 21(2): 14-16
- [11] 国家环境保护总局, 国家技术监督局. GB/T 17132-1997 环境 甲基汞的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.