

· 监测技术 ·

## 气相色谱法测定水中吡虫啉和氟虫腓

许行义 潘荷芳 刘劲松 邹巧莉 杨寅森 钟光剑  
(浙江省环境监测中心 浙江杭州 310012)

**摘要** 采用液液萃取、气相色谱氮磷检测器同时测定水中吡虫啉和氟虫腓,以二氯甲烷为提取溶剂,考察了提取酸碱条件的影响。吡虫啉和氟虫腓分别在 1.00 mg/L ~ 20.0 mg/L 和 0.500 mg/L ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好,检出限分别为 0.018 mg/L 和 0.004 mg/L (按取样体积 200 mL,定容体积 5 mL 计),标准溶液平行测定的 RSD 分别为 12.2% 和 5.6%,基体加标回收率分别为 79.6% ~ 90.1% 和 98.5% ~ 104%。

**关键词** 吡虫啉 氟虫腓 液液萃取 气相色谱法 氮磷检测器 水质

中图分类号 :O657.7<sup>+1</sup> 摇摇摇文献标识码 :B 摇摇摇文章编号 :1006-2009(2011)04-0043-03

### Determination of Fipronil and Admire in Water by Gas Chromatography

XU Xing-yi, PAN He-fang, LIU Jin-song, ZOU Qiao-li, YANG Yin-sen, ZHONG Guang-jian  
(Zhejiang Environmental Monitoring Center, Hangzhou, Zhejiang 310012, China)

**Abstract** : The fipronil and admire in water sample were determined by gas chromatograph with nitrogen-phosphorus detector (NPD-GC) using dichloromethane as extractant to observe the influence of acid and alkali extraction conditions. The results showed that the good linear ranges were 1.00 mg/L ~ 20.0 mg/L for fipronil and 0.500 mg/L ~ 10.0 mg/L for admire. The detection limits were 0.018 mg/L and 0.004 mg/L (sample volume 200 mL and extractant volume 5 mL), RSD of parallel standard solution from 12.2% and 5.6%, recoveries of matrix from 79.6% to 90.1% and from 98.5% to 104% for fipronil and admire, respectively.

**Key words** : Fipronil ; Admire ; Liquid-liquid extraction ; Gas chromatography ; Nitrogen-phosphorus detector ; Water quality

摇摇吡虫啉 ( $C_9H_{10}ClN_5O_2$ ) 是一种烟碱类超高效杀虫剂,具有广谱、高效、低毒、低残留、害虫不易产生抗性,对人、畜、植物和天敌安全等特点,广泛用于棉花、蔬菜、果树、水稻、小麦等作物,能有效防治害虫。氟虫腓 ( $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ ) 是一种对苯基吡啶类新型高效广谱性杀虫剂,对半翅目、鳞翅目等害虫及对菊酯类、氨基甲酸酯类杀虫剂已产生抗药性的害虫都具有极高的敏感性,适用于各类害虫防除。吡虫啉和氟虫腓均能通过叶片、种子渗入农作物体内,也可进入土壤、地表水等人类生存环境,对人、畜产生一定的毒副作用。

《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)<sup>[1]</sup> 规定了杂环类农药吡虫啉、氟虫腓等原药生产过程中污染物排放的控制项目和排放标准,推荐吡虫啉采用液相色谱法测定,氟虫腓

采用气相色谱电子捕获检测器测定。使用推荐方法测定氟虫腓时,会出现原因不明的干扰峰,影响定量结果的准确度,也难以达到方法提供的 0.002 5  $\mu\text{g/L}$  的最低检测质量浓度,而几种杂环类农药采用不同的检测方法,也增加了分析人员的工作量。今以二氯甲烷为溶剂,用液液萃取法提取,采用气相色谱氮磷检测器同时测定水中吡虫啉和氟虫腓<sup>[2-8]</sup>,获得了满意结果。

#### 1 摇试验

##### 1.1 摇主要仪器与试剂

Agilent 6890 型气相色谱仪,配氮磷检测器

收稿日期 2010-12-10 修订日期 2011-04-12

基金项目 浙江省环保科研基金资助项目 (200803)

作者简介 许行义 (1962-),男,湖北荆门人,高级工程师,学士,主要从事有机污染物监测与评价工作。

(NPD) 美国 Agilent 公司 R-250 型旋转蒸发器, 瑞士 BUCHI 公司 EYELA MMV-1000W 振荡器, 东京 RIKAKIKAI 公司。

100 mg/L 吡虫啉标准溶液(乙醇介质)、100 mg/L 氟虫腓标准溶液(乙酸乙酯介质)购自农业部环境保护科研监测所; 二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯(进口农残级); 无水硫酸钠、氯化钠、硫酸、氢氧化钠(分析纯)。

### 1.2 摇气相色谱分析条件

DB-5 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 柱流量 1.8 mL/min; 初始柱温为 100 °C, 以 12 °C/min 升至 290 °C 后保持 3 min; 汽化室温度 290 °C; 不分流进样, 流量 10 mL/min, 时间 1.5 min; 检测器温度 310 °C; 铷珠电压 3.000 V; 助燃气(Air)流量 60 mL/min; 燃气(H<sub>2</sub>)流量 3 mL/min (仪器运行 0.5 min 后关闭 4 min 时开启)。

### 1.3 摇样品预处理

取浙江台州某地可能含杂环类农药吡虫啉、氟虫腓的工业废水或地表水样 200 mL, 置于 500 mL 分液漏斗中, 加入约 25 g 氯化钠, 用约 30 mL 二氯甲烷于振荡器上振荡萃取 20 min, 静置 20 min。萃取液经无水硫酸钠滤入 250 mL 平底烧瓶中, 再用 30 mL 二氯甲烷振荡萃取 1 次, 合并提取液, 经旋转蒸发器浓缩, 正己烷定容至 5 mL, 待气相色谱分析。

## 2 摇结果与讨论

### 2.1 摇溶剂选择

二氯甲烷是一种对大多数有机化合物都具有较高提取效率的极性溶剂, 且由于其密度大于水, 处于水相之下, 便于样品预处理。但二氯甲烷在氮磷检测器上会出现溶剂峰拖尾、基线信号高且呈逐渐降低难以平稳的现象, 影响测定。其原因可能与含氯化合物在陶瓷铷珠上的临时性吸附有关, 且铷珠的氯化物熔沸点较低, 经常使用含氯溶剂会造成铷盐损伤。因此, 该试验选择二氯甲烷作为提取溶剂, 再用正己烷或乙酸乙酯作溶剂转换。

### 2.2 摇提取酸碱条件的影响

在 8 个加有 200 mL 蒸馏水的 500 mL 分液漏斗中, 分别加入 10.0 μg 吡虫啉和 5.0 μg 氟虫腓, 用氢氧化钠溶液调节 4 个样液的 pH 值 > 11, 用硫酸溶液调节另 4 个样液的 pH 值 < 2。按上述方法测定, 考察不同酸碱条件对吡虫啉和氟虫腓提取效

率的影响。结果表明: 在碱性介质(pH 值 > 11)中, 吡虫啉和氟虫腓的提取效率分别为 83.6% ~ 105% 和 82.7% ~ 110%; 在酸性介质(pH 值 < 2)中, 吡虫啉和氟虫腓的提取效率分别为 78.7% ~ 118% 和 85.5% ~ 112%。因此, 酸碱性介质对吡虫啉和氟虫腓的提取效率无显著影响。

### 2.3 摇标准曲线

将吡虫啉、氟虫腓标准溶液配制成吡虫啉质量浓度分别为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L, 氟虫腓质量浓度分别为 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 的混合标准溶液系列, 在上述色谱条件下测定, 以响应值(A)对质量浓度(ρ)作回归分析, 得吡虫啉回归方程为  $A = 7.5974\rho - 2.1917$  ( $R^2 = 0.9996$ ), 氟虫腓回归方程为  $A = 30.762\rho - 2.5052$  ( $R^2 = 0.9991$ )。吡虫啉、氟虫腓标准气相色谱峰见图 1。

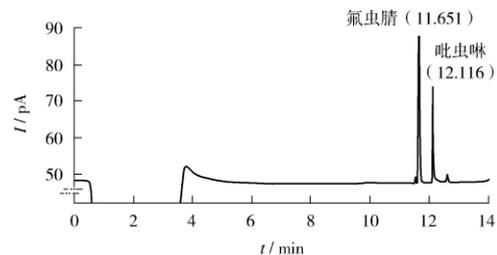


图 1 摇标准气相色谱峰

Fig. 1 摇 Gas chromatography of standard materials

### 2.4 摇精密度试验与方法检出限

于 7 只 500 mL 分液漏斗中分别加入 200 mL 蒸馏水、100 μL 100 mg/L 吡虫啉标准溶液和 50 μL 100 mg/L 氟虫腓标准溶液, 用 30 mL 二氯甲烷提取 2 次, 合并、浓缩提取液, 定容至 5 mL, 得 2.00 mg/L 吡虫啉和 1.00 mg/L 氟虫腓混合标准溶液。在上述色谱条件下平行测定, 吡虫啉测定值的标准偏差 σ 为 0.24 mg/L, RSD 为 12.2%; 氟虫腓测定值的标准偏差 σ 为 0.056 mg/L, RSD 为 5.6%。以 3 倍标准偏差确定最低检出限, 则该方法测定吡虫啉和氟虫腓的检出限分别为 0.018 mg/L 和 0.004 mg/L (按取样体积 200 mL, 定容体积 5 mL 计)。

### 2.5 摇基体加标回收试验

取 3 个浙江台州某地水样 200 mL, 置于

500 mL 分液漏斗中,分别加入 10.0  $\mu\text{g}$  吡虫啉和 5.0  $\mu\text{g}$  氟虫腈,按上述方法做基体加标回收试验,结果见表 1。

表 1 基体加标回收试验结果

Table 1 Test results of spiked recovery in matrix

样品	吡虫啉			氟虫腈		
	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $m/\mu\text{g}$	回收率/%	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $m/\mu\text{g}$	回收率/%
S1	—	10.0	90.1	—	5.0	98.5
S2	—	10.0	90.1	—	5.0	104
S3	—	10.0	79.6	—	5.0	104

## 2.6 样品测定

用上述方法测定浙江台州某地可能含杂环类农药的地表水样,结果吡虫啉和氟虫腈均未检出。

## 3 结语

采用气相色谱氮磷检测器同时测定水中吡虫啉和氟虫腈,方法线性良好,检出限低,准确度高,重现性好,能较好地满足《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)<sup>[1]</sup>中相关痕量杂环类农药残留分析的要求。

### [参考文献]

- [1] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. GB 21523-2008 杂环类农药工业水污染物排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 郭敏,宗良纲,单正军,等. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中氟虫腈农药及其代谢产物残留[J]. 农业环境科学学报,2008,27(5):2114-2117.
- [3] 陆贻通,周培,吴银良,等. 稻、土及田水中锐劲特残留量分析方法[J]. 上海环境科学,2001,20(10):499-500.
- [4] 高蓉,陈景衡,赵人峥. 河虾体中氟虫腈残留量气相色谱法测定[J]. 中国公共卫生,2005,21(5):624.
- [5] 孟凡生,王业耀,陈晶. 我国水环境有机物分析前处理技术[J]. 环境监测管理和技术,2010,22(4):15-18.
- [6] 刘永波,刘海山,王红芳. 固相萃取-气相色谱-质谱联用测定蔬菜、水果中吡虫啉残留量[J]. 理化检验-化学分册,2007(4):23-25.
- [7] 邵超,齐永安,庞玉娟,等. 固相微萃取-气相色谱法测定水中痕量有机氯农药[J]. 环境监测管理和技术,2007,19(5):26-29.
- [8] 曲键,郑兴宝. 有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法[J]. 环境监测管理和技术,2008,20(5):59-61.

## · 简讯 ·

### 气候变化导致海洋碳吸收能力下降

人民网消息日前,《自然地球科学》在线刊物发表一项新研究显示,全球气候变暖导致海洋  $\text{CO}_2$  吸收能力逐步下降。

作为地球上最大的碳吸收剂载体,海洋大约吸收了人类碳排放量的三分之一,减少了大气中的碳含量,延缓了气候变化。但对于如今的海洋是否还能以同样的效率进行碳吸收,科学界仍然存疑。

据每日科学网站报道,美国威斯康星大学麦迪逊分校助理教授盖伦·麦金利(Galen McKinley)和哥伦比亚大学、法国皮埃尔玛丽居里大学的科学家们联合发表了该研究成果。研究提供了气候变化导致海洋碳储存能力降低的第一手观测证据。

过去,科学家们只能依靠现有的海上交通方式,在航道沿线及其他一些区域采集信息。由于采样点的缺乏,许多研究只能通过有限的海域推测更广阔的海洋的趋势。但此次研究却结合了1981年—2009年的已有数据,扩大了分析范围。

研究发现,海洋存在很强的自然变异能力,经常以突变的改变掩盖长期性的变化。麦金利的团队发现,在10—15年的时间范围内研究海洋吸收  $\text{CO}_2$  的表面趋势,结论高度依赖于观测的时间和地点。而海洋的可变性极强,至少需要分析25年的数据,才能发现在大气中的温室气体积累所造成的真正影响。

通过近30年来北大西洋表面  $\text{CO}_2$  含量变化趋势的分析,研究人员发现,大气中  $\text{CO}_2$  的增加量很大程度上与海洋的吸收量成正比,但随着海水温度的增加,海洋的融解能力呈下降趋势。

麦金利指出,未来海洋不需要吸收和以往同样多的碳来保持平衡,在吸收  $\text{CO}_2$  的同时,海水温度也在升高,对北大西洋亚热带环流的研究提供了有力证据。她还表示,现有数据采集方式还需改进,目前的类型分析需要扩展到其他的海洋。

摘自 www.jshb.gov.cn 2011-07-21