

饮用水中痕量有机磷农药的快速分析方法

应用报告

环境

作者

蔡敏, 邹云
安捷伦科技公司
中国上海
外高桥保税区英伦路 412 号

摘要

本文建立了一种简单、快速测定饮用水中痕量有机磷农药 (OP) 的方法。样品采用二氯甲烷萃取后, 不必做进一步处理, 即可采用 DB-1701P 色谱柱, 选择性检测器 FPD 直接进行 GC 分析。在 0.005 到 0.500 ng 的浓度范围内, 浓度和峰面积有良好的线性关系, 相关系数大于 0.999, 检测限低于 0.03 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。在三个浓度 (0.50、2.50 和 4.50 $\mu\text{g}/\text{L}$) 的加标样品中, 六种有机磷农药的回收率在 88% 到 104% 之间。在远远低于 EPA 方法 525 和欧盟农药残留法规最大残留量 (MRL) 的浓度下, 该方法可以重复地检测这些有机磷农药。



Agilent Technologies

引言

有机磷农药 (OPs) 是工业化国家最常用的农药。这些化合物有很强的毒性, 被人体吸收后, 会抑制乙酰胆碱酶的活性。因为在农业上的广泛应用, 这些有机磷农药成了重要的环境污染源。大多数国家都建立了食品和饮用水中农药最大残留限量 (MRL), 以免对公众健康产生负面影响。美国环保署 (EPA) 方法 525 规定的饮用水中有机磷农药的最大允许含量为 0.001 到 0.25 mg/L [1]。在欧盟 (EU) 的强制标准中, 饮用水中每种农药的最大允许浓度为 0.0001 mg/L。为了评价饮用水水源和环境水的质量, 需要建立高灵敏度的方法来测定地表水、地下水和饮用水中的有机磷农药含量。

水样品中有机磷农药残留的大部分分析方法都是基于色谱技术。一般来讲, 分析有机磷农药常用的方法是气相色谱 (GC), 配以氮磷检测器 (NPD) [2]、质谱 (MS) [1], 以及火焰光度检测器 (FPD) [3]。FPD 是高选择性和高灵敏度的检测器, 其工作原理是测定含磷 (或硫) 化合物的发射光, 它可以最大程度地减少不含磷化合物的干扰。由于萃取物的色谱图上没有干扰峰, 故不需要样品净化。对于有机磷农药的分析, FPD 是监测水样的有效检测器。

有机磷农药是活性化合物, 能吸附到样品流路中的活性位点上, 包括进样口、衬管、分流平板和任何检测器的金属部件。毛细管柱的表面积大、样品在柱中的滞留时间长, 是一个主要的活性位点源。当色谱柱的惰性差时, 这些活性化合物可能出现峰拖尾、响应降低和降解的问题。

DB-1701P 色谱柱是专为分析农药而设计的[4]。它对活性化合物有更好的惰性, 对于有机磷农药分析能够提供更好的分离度、选择性和灵敏度。本应用报告介绍一种使用 GC/FPD、在 DB-1701P 色谱柱上分析饮用水中有机磷农药的高灵敏度方法。

实验部分

仪器

本工作采用配备了分流/不分流毛细管进样口和 FPD 的安捷伦 7890 GC。该进样口采用长寿命隔垫 (部件号 5183-4761) 和单锥螺旋衬管 (部件号 5188-5397), 并采用 10- μ L 进样针 (部件号 9301-0714) 进样。

许多被分析物在色谱系统中遇到活性位点时会降解。分析人员必须保证进样口和分流器不被污染, 且经过硅烷化处理。色谱柱应当正确安装和妥善维护。

气相色谱条件

色谱柱	DB-1701P, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m (部件号 122-7732)
载气	氦气, 恒压模式, 25 psi
进样口	分流/不分流, 270 $^{\circ}$ C, 不分流进样
柱温	60 $^{\circ}$ C (1 min); 以 30 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 180 $^{\circ}$ C (7 min); 再以 15 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C (3 min)
检测器	250 $^{\circ}$ C, FPD, 磷检测模式
检测器气体	氢气 75 mL/min, 空气 100 mL/min, 尾吹气 (N ₂) 60 mL/min
进样量	1 μ L

标准溶液

六种有机磷农药的储备液 (见表 1) 购自中国标准物质研究中心。这六种有机磷农药是农业上常用的, 且经过严格监测。有机磷农药的混合储备液 (10 mg/L) 为丙酮溶液。用丙酮稀释储备液得到六个浓度的标准溶液, 这六个校准用标准溶液应置于密封瓶中, 在 5 $^{\circ}$ C 以下保存。

表 1. 六种有机磷农药的分离

化合物	分子式	分子量	甲醇标准溶液 (mg/mL)
1 敌敌畏	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	220.98	0.89
2 乐果	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.28	1.00
3 毒死蜱	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.59	1.00
4 甲基对硫磷	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	263.63	1.00
5 马拉硫磷	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.36	1.02
6 对硫磷	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291.26	1.00

样品制备

100 mL 水样转移到 250-mL 分液漏斗中。加入 20 mL 二氯甲烷后，封上分液漏斗，剧烈振荡 1-2 min，并不时打开，以释放过高的压力。分液漏斗静置 10 min 后，收集有机层。使用新鲜溶剂再萃取两次。三次的萃取物合并后用无水硫酸钠干燥，挥干。残渣用 1 mL 丙酮溶解，转移到样品瓶中进行 GC 分析。

结果与讨论

图 1 所示为六种有机磷农药的分离结果。由图可见，在 DB-1701P 色谱柱上，所有有机磷农药得到了基线分离，分离效率高，峰形对称，这些难分离化合物的峰拖尾和吸附明显减少。

线性和重现性

FPD 是分析复杂混合物中含硫和含磷化合物的选择性检测器。在磷模式下，FPD 呈线性响应。表 2 列出了本研究得到的六种有机磷农药的线性范围和 r^2 值。对于六个浓度水平的标准溶液进样 1 μ L，得到校准曲线。所有有机磷农药都有宽的线性范围 (0.005 到 0.500 ng)， r^2 值大于 0.999，线性范围良好可用于饮用水中低含量有机磷农药的定量分析。

表 2. 线性和检测限(S/N = 3)

化合物	线性 (ng)	相关系数 (R^2)
1 敌敌畏	0.004 ~ 0.445	0.9993
2 乐果	0.005 ~ 0.500	0.9991
3 毒死蜱	0.005 ~ 0.500	0.9994
4 甲基对硫磷	0.005 ~ 0.500	0.9993
5 马拉硫磷	0.005 ~ 0.510	0.9993
6 对硫磷	0.005 ~ 0.500	0.9993

表 3 是重复分析三个浓度的有机磷农药(0.050, 0.250 和 0.450 ng)得到的重现性数据。六种有机磷农药的保留时间 (RT) 的相对标准偏差 (RSD) 小于 0.017%。峰面积的 RSD 小于 4.0%。良好的 RT 和峰面积重现性保证了可靠的定性和定量分析。

表 3. 峰面积和保留时间的重现性($n \geq 10$)

化合物	RSD (%) ($n \geq 10$)					
	0.050 ng		0.250 ng		0.450 ng	
	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间
1 敌敌畏	3.364	0.011	1.680	0.007	1.620	0.011
2 乐果	3.904	0.015	1.497	0.017	1.752	0.011
3 乐果	1.303	0.008	1.476	0.010	1.196	0.009
4 甲基对硫磷	1.963	0.011	1.642	0.009	1.169	0.008
5 马拉硫磷	1.084	0.009	1.842	0.005	1.426	0.006
6 对硫磷	1.750	0.006	1.666	0.008	1.300	0.007

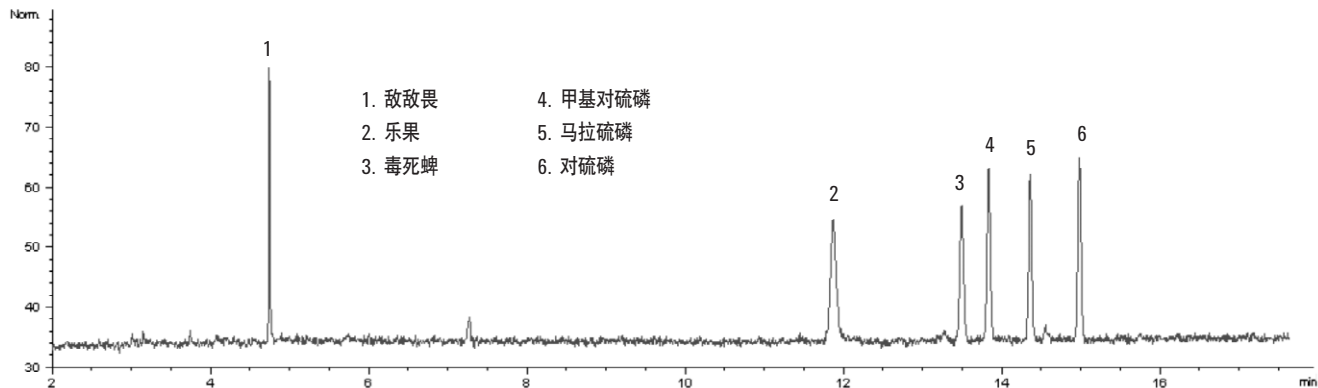


图 1. 六种有机磷农药的标准溶液在 DB-1701P 色谱柱上的色谱图

回收率和检测限(LOD)

表 4 是加标水样的回收率, 100-mL 超纯水样分别加入有机磷农药, 浓度为 0.50, 2.50 和 4.50 $\mu\text{g/L}$ 。在本研究中, 未发现超纯水中有机磷农药, 所以可作为空白水样。加标样品采用样品制备部分所述方法进行处理。所有化合物都有出色的回收率, 从 88%到 104%。平行样品分析说明该方法在痕量水平有良好的重复性 (见图 2)。

表 4. 三个浓度的有机磷农药的回收率

化合物	回收率 (%)		
	0.50 $\mu\text{g/L}$	2.50 $\mu\text{g/L}$	4.50 $\mu\text{g/L}$
1 敌敌畏	88.7	90.0	91.2
2 乐果	103.5	98.5	100.7
3 毒死蜱	90.3	90.4	91.0
4 甲基对硫磷	92.8	92.5	91.6
5 马拉硫磷	92.2	91.6	92.5
6 对硫磷	91.8	90.4	91.8

表 5 列出了该方法的检测限和 EPA 方法 525 的 MRL。检测限是基于三倍信噪比测定的。说明 FPD 测定痕量有机磷农药灵敏度高。本方法能够定量测定水溶液中小于 0.03 $\mu\text{g/L}$ 的有机磷农药, 这个浓度比 EPA 方法 525 的 MRL 低 100 倍。也能满足欧盟的饮用水中有机磷农药的限量要求。

表 5. 100 mL 水样中的检测限

化合物	LOD ($\mu\text{g/L}$)	MRLs* ($\mu\text{g/L}$)
1 敌敌畏	0.012	1
2 乐果	0.030	80
3 毒死蜱	0.027	30
4 甲基对硫磷	0.021	20
5 马拉硫磷	0.023	250
6 对硫磷	0.020	3

MRLs 为 EPA 方法 525 的最大允许含量

实际样品

为了考察所发展的方法对实际样品的适用性, 我们收集了自来水和超纯水样品。按照样品制备部分所述方法对每个样品 (100-mL) 处理后进行分析, 采用峰面积定量。使用 FPD 消除了不含磷化合物的干扰。所有样品都没有出现干扰测定六种有机磷农药的色谱峰 (图 3)。在这些样品中, 没有发现高于方法 LOD 的有机磷农药。

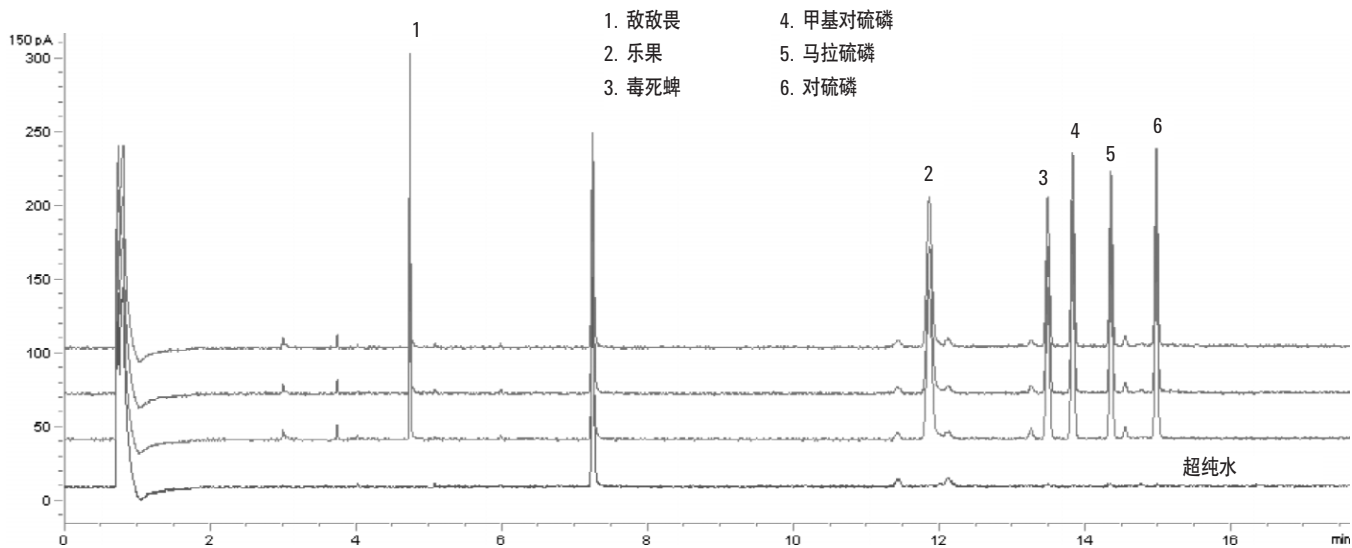


图 2. 加标 0.50- $\mu\text{g/L}$ 的样品在 DB-1701P 色谱柱上分离的重叠色谱图

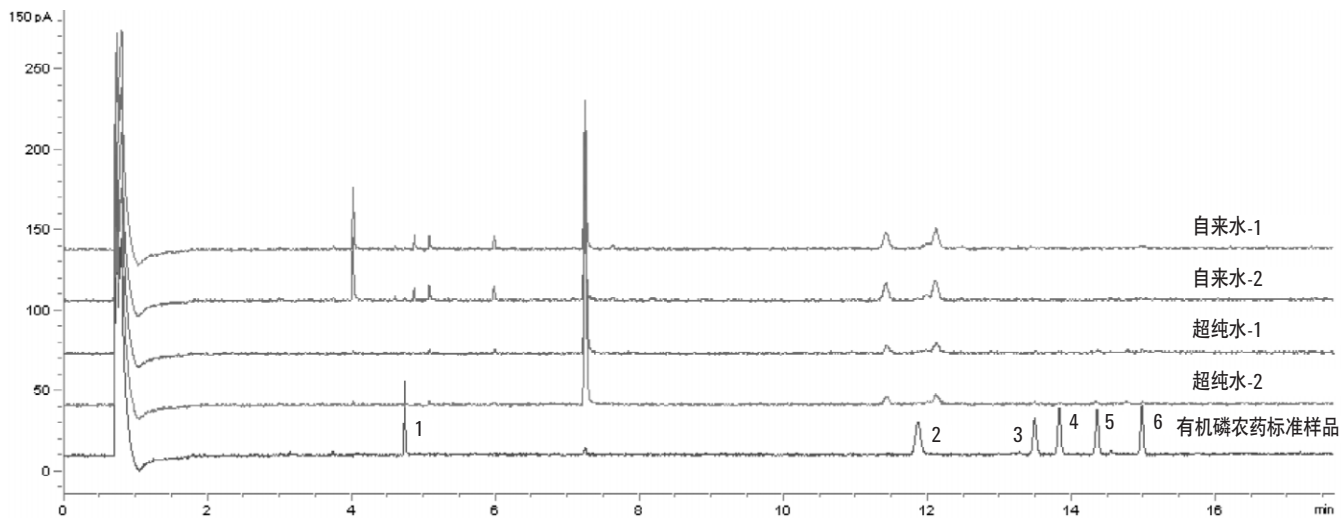


图3. 实际水样在 DB-1701P 色谱柱上的色谱图

结论

本应有报告报道了定量分析饮用水中有机磷农药的方法。液液萃取和浓缩后，用配备 FPD 的 Agilent 7890 系列 GC 在 DB-1701P 色谱柱上直接分析样品萃取物。方法的线性、重复性良好，回收率高。足以测定饮用水中低于 0.03 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的有机磷农药，完全满足 EPA 方法 525 和 EU 法规的 MRLs 要求。经分析，本地饮用水中没有检出 OP 污染。

这是一个分析微量有机磷农药的快速、简单、低成本的方法。适用于根据法规设定的 MRLs 控制水中的有机磷农药。

参考文献

1. 美国环保署方法 525 “液-固萃取和毛细管柱气相色谱/质谱测定饮用水中的有机化合物”。
2. 安捷伦 6820 气相色谱/氮磷检测器分析有机磷农药，安捷伦科技出版物 5989-1335EN, 2004 年 8 月。
3. 中国国家标准方法 GB/T 5750.9-2006, “饮用水中有机磷的测定。”
4. 超高惰性色谱柱简介，安捷伦出版物 5989-8672CHCN, 2008 年 5 月。

更多信息

有关我们的产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本材料所包含的错误，或与设备、性能或使用该材料相关的事故或所造成的损害概不负责。

本出版物所含信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

©安捷伦版权所有，2008

2008年11月中国印刷

5990-3158CHCN



Agilent Technologies