

监测与评价

分散液液微萃取-气相色谱法快速测定水中 十五种有机磷类农残

王雷,张艳霞

(德州市平原县环保局,山东德州 253100)

摘要:建立了分散液液微萃取结合气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)技术快速检测水体中 15 种有机磷农残的检测方法。重点对影响萃取效率的参数,如萃取剂和分散剂的类型及用量等进行了优化。在最佳条件下,15 种有机磷的富集倍数可达 108~135。在两个加标水平下,方法的加标回收率在 80.4%~119.2%之间,相对标准偏差在 3.4%~6.5%之间,定量限在 0.078 $\mu\text{g/L}$ ~0.14 $\mu\text{g/L}$ 之间,可满足各种水体中有机磷类农残的检测要求。

关键词:分散液液微萃取;气相色谱;有机磷;水

中图分类号:U268.5+2 文献标识码:B 文章编号:1006-8759(2016)02-0058-04

ANALYSIS OF FIFTEEN ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDE RESIDUES IN WATER SAMPLES BY DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION COUPLED WITH GAS CHROMATOGRAPHY

WANG Lei, ZHANG Yan-xia

(Environmental protection bureau of Pingyuan County, Dezhou city, Dezhou 253100, China)

Abstract: A quick method was developed for the analysis of fifteen organophosphorus pesticides (OPPs) in water by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) coupled with gas chromatography with flame photometric detector (GC-FPD). Parameters affecting the extraction performance, such as the kind and volume of extraction and dispersive solvents were studied and optimized. Under the optimum extraction conditions, the enrichment factors ranged from 108 to 135 for the OPPs. The average recoveries at two spike levels ranged from 80.4% to 119.2%, the relative standard deviations (RSDs) ranged from 3.4% to 6.5% and the limits of quantification (LOQs) were in the range of 0.078 $\mu\text{g/L}$ to 0.14 $\mu\text{g/L}$. Results showed that the proposed method can meet the requirement for the determination of OPPs in various water samples.

Key words: Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME); Gas chromatography (GC); Organophosphorus pesticides; Water

有机磷农药是 20 世纪 30 年代末问世的第

二代人工合成农药。目前,全世界有机磷农药达数百种,其中杀虫剂的使用量约占 70%^[1]。我国有机磷农药的产量占全世界总量的 1/3,有机磷农药的产量占我国农药总量的一半以上。研究表明,OPPs

多数属于中、高毒性农药,可使人畜中毒,影响人畜内激素的代谢平衡,尤其影响儿童神经系统的正常发育^[2]。

水体中的 OPPs 主要来源于农业及工业废水的排放,通过食物链的富集后,可能对人畜健康构成潜在的危害。为有效控制水体中有机磷农药残留污染,首要任务是发展快速、可靠、灵敏度高、应用范围广和成本低的检测技术。残留分析包括样品前处理和分离检测两个环节,而样品前处理是残留分析检测的关键步骤。传统的样品前处理技术,如液液萃取(LLE),存在效率低下、耗时等问题,已满足不了现代分析的发展要求。近年来,样品前处理方法正朝着简单化、节约化和微型化发展。目前国内外水体中有机磷残留的测定方法中,样品前处理方法除了 LLE^[3],主要是固相萃取(SPE)^[4]和固相微萃取(SPME)^[5]等技术。

2006年,Rezaee等首次提出分散液液微萃取技术(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)^[6]。该技术相当于微型化的 LLE,其原理是萃取剂在分散剂的作用下形成分散的细小有机液滴,均匀地分散在水样中,从而形成水/分散剂/萃取剂乳浊液体系,目标分析物不断地被萃取到有机相中,最后在水样及小体积萃取剂之间达到萃取平衡。

DLLME因其操作简单、萃取时间短、效率高、重现性好等优点已应用于水体中农残检测^[7,8]。因此,本研究建立了水体中15种有机磷残留的快速检测方法,重点考察了影响分散液液微萃取的多种因素,并应用于实际水体的分析,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与样品

Agilent 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),配有火焰光度检测器(FPD);CL31R 离心机(美国 ThermoFisher 公司);GENIUS 3 涡旋搅拌器(德国 IKA 公司)。

四氯化碳、氯仿、四氯乙烯、丙酮、乙腈和甲醇(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);敌敌畏、速灭磷、甲拌磷、地虫硫磷、乐果、氯唑磷、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、毒死蜱、马拉硫磷、甲基异柳磷、水胺硫磷、丙溴磷、杀扑磷和三唑磷标准品(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

标准工作液:准确称取 10 mg(精确至 0.01 mg)15 种标准品两份,分别用丙酮和四氯化碳溶解,定容至 100 mL,于-50℃避光保存。

四氯化碳配制的标准溶液用于标准曲线的建立,分别用四氯化碳稀释成浓度为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10 mg/L 的标准工作液。丙酮配制的标准溶液用于加标实验,加标水平为 0.01 mg/L 和 0.1 mg/L。

1.2.2 色谱条件

DB-17 毛细管柱(30m×0.53 mm id×1.00 μm film);进样口温度:220℃;FPD 检测器温度:250℃;柱温:150℃(2 min)以 8℃/min 升温至 250℃,保持 12 min;载气:氮气,纯度≥99.999%,流速为 10 mL/min,恒流模式;燃气:氢气,纯度≥99.999%,流速为 75 mL/min;助燃气:空气,流速为 100 mL/min;进样方式:不分流进样;进样体积为 1 μL。

1.2.3 样品前处理方法

在离心管中加入 5.00 mL 水样,向离心管中快速注入含有 70 μL 四氯化碳(萃取剂)的 0.8 mL 丙酮(分散剂),快速振荡形成乳浊液,涡旋 5 min,以 4 000 r/min 离心 5 min,萃取剂沉淀于试管底部,用微量进样器移取沉淀相上气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 标准图谱

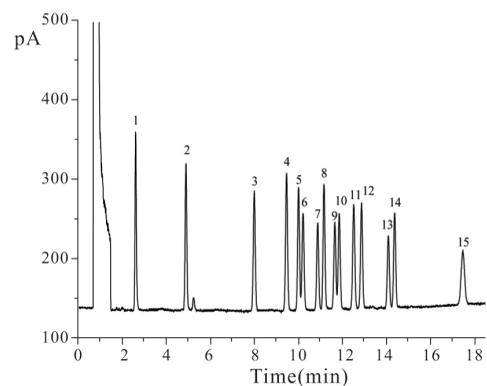


图1 15种有机磷的标准溶液图谱(浓度为0.1 mg/L)
1:敌敌畏; 2:速灭磷; 3:甲拌磷; 4:地虫硫磷; 5:乐果;
6:氯唑磷; 7:甲基毒死蜱; 8:甲基对硫磷; 9:毒死蜱;
10:马拉硫磷; 11:甲基异柳磷; 12:水胺硫磷;
13:丙溴磷; 14:杀扑磷; 15:三唑磷

色谱条件参考相关标准^[9]。图1为0.1 mg/L标准溶液色谱图,在18分钟内即可将15种有机磷农药分离。尽管乐果和氯唑磷,毒死蜱和马拉硫磷,丙溴磷和杀扑磷这三组有机磷并没有完全基线分离,但并不影响其色谱峰的积分定量。

2.2 样品前处理的条件优化

在分散液液微萃取中,影响萃取效率的因素如下:萃取剂类型及其用量、分散剂类型及其用量、辅助条件、盐效应、萃取时间和离心时间等。为达到最佳的萃取效果,需要对以上因素进行优化。本实验中,富集倍数(enrichment factor, *EF*)和萃取回收率(extraction recovery, *ER*)如公式1和2。优化过程中加标水平均为0.01 mg/L。

$$EF = C_{sed} / C_0 \quad (1)$$

$$ER = 100 \times C_{sed} \times V_{sed} / (C_0 \times V_0) \quad (2)$$

C_{sed} : 目标物浓度; C_0 : 最初水相中目标物浓度

V_0 : 样品溶液的浓度; V_{sed} : 沉淀相的浓度。

2.2.1 萃取剂类型和用量

合适的萃取剂是提高萃取率的关键。在分散液液微萃取中,常用卤代烃作为萃取剂。本实验考察了四氯化碳、氯仿和四氯乙烯三种萃取剂的萃取能力,结果见图2A。结果显示,四氯化碳对目标物的萃取效率最大,故选择四氯化碳作为萃取剂。

萃取剂的用量直接影响分散液液微萃取的富

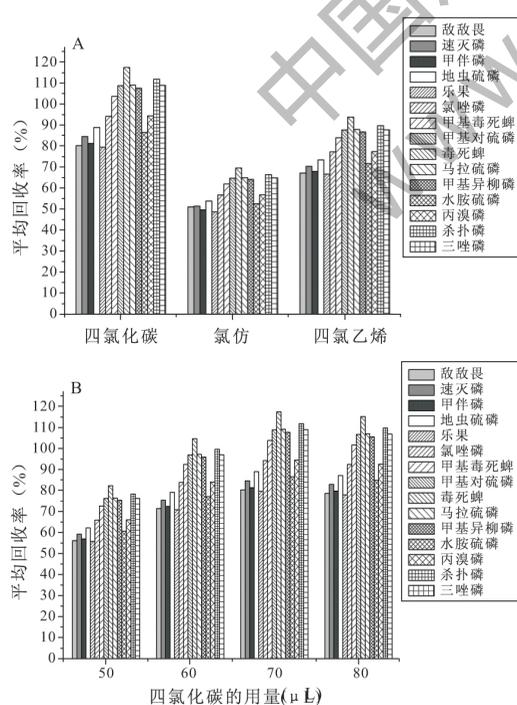


图2 萃取剂类型(A)和用量(B)对萃取回收率的影响

集倍数和萃取回收率。一般随着萃取剂用量的增大,目标物的回收率增大,但富集倍数也随之降低。本实验比较了50 μL 、60 μL 、70 μL 和80 μL 的四氯化碳对萃取率的影响,结果见图2B。随着萃取剂用量的增加,萃取回收率呈增加趋势,当高于70 μL 时,萃取回收率略微降低。为了保证较高富集倍数,选用70 μL 的四氯化碳作为最佳萃取剂。

2.2.2 分散剂类型和用量

在分散液液微萃取中,一般选用丙酮、乙腈和甲醇作为分散剂,它们在卤代烃和水两相中均有一定的分配系数,可以与其形成较好的乳浊液。本实验考察了以上三种溶剂对萃取效率的影响,结果见图3A。丙酮对目标物的萃取效率最大,故选择丙酮作为分散剂。

分散剂用量也是影响萃取率的一个重要因素。分散剂用量较少时,萃取剂不能均匀地分散在水中,萃取率偏低;分散剂用量较大时,目标物在水中的溶解度增大不易被萃取,萃取率也会降低。实验考察了0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL和1.0 mL丙酮对萃取率的影响,结果见图3B。用量为0.8 mL时,其萃取回收率最佳,故选用0.8 mL的丙酮。

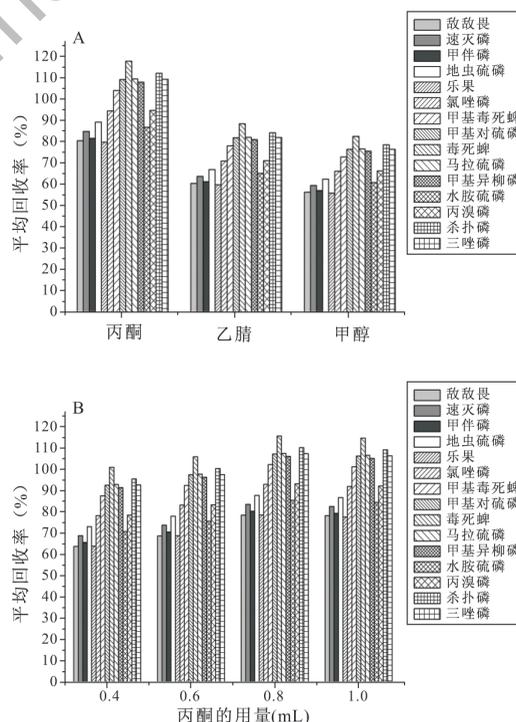


图3 分散剂类型(A)和用量(B)对萃取回收率的影响

2.2.3 其它因素选择

本实验还考察了其它条件(超声辅助、盐效应

和离心时间)。超声辅助的引入,会带来更多的基质干扰,本实验不采用超声;加入盐后会导致回收率明显降低,本实验不加入盐;过短或过长的离心时间都会影响萃取效率,我们采用文献中较常用时间,5分钟(4 000 r/min)的离心时间。

2.3 方法评价

在优化的实验条件下,对系列浓度标准溶液

进行检测,结果见表1。在10~10 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现较好的线性关系,相关系数均达到0.999以上。仪器的检出限(信噪比为3)为5 $\mu\text{g/L}$ 。日内偏差(峰面积)为1.1%~2.8%,日间偏差(峰面积)为2.2%~4.6%。采用DLLME技术处理样品,富集倍数达108~135,对目标物质无干扰(空白水样和0.01 mg/L水平加标DLLME处理后的图谱见图

表1 有机磷的线性范围、线性方程、检测限、富集倍数和偏差

有机磷	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性 方程	相关 系数	检测限 ($\mu\text{g/L}$)	富集 倍数	精密度 (%)	
						峰面积日内偏差 (n=3)	峰面积日间偏差 (n=3 \times 3)
敌敌畏	10~10000	$y=9.71x+13.75$	0.9996	5	126	1.9	4.5
速灭磷	10~10000	$y=9.98x+39.11$	0.9992	5	108	1.1	2.2
甲拌磷	10~10000	$y=9.27x+19.46$	0.9993	5	109	2.3	4.0
地虫硫磷	10~10000	$y=10.73x+49.98$	0.9998	5	112	1.3	2.8
乐果	10~10000	$y=9.25x+23.50$	0.9999	5	123	2.2	3.1
氯唑磷	10~10000	$y=7.87x+36.66$	0.9998	5	109	1.2	3.4
甲基毒死蜱	10~10000	$y=6.58x+48.28$	0.9996	5	114	1.6	3.7
甲基对硫磷	10~10000	$y=9.41x+41.39$	0.9998	5	118	1.4	4.6
毒死蜱	10~10000	$y=6.79x+41.37$	0.9997	5	131	1.7	4.2
马拉硫磷	10~10000	$y=7.56x+31.94$	0.9995	5	133	2.3	3.2
甲基异柳磷	10~10000	$y=8.40x+48.67$	0.9991	5	128	1.3	3.8
水胺硫磷	10~10000	$y=8.12x+48.59$	0.9997	5	116	2.4	4.4
丙溴磷	10~10000	$y=5.64x+46.89$	0.9994	5	135	1.5	3.5
杀扑磷	10~10000	$y=7.37x+44.52$	0.9997	5	124	1.6	4.1
三唑磷	10~10000	$y=6.68x+93.09$	0.9998	5	125	2.8	4.2

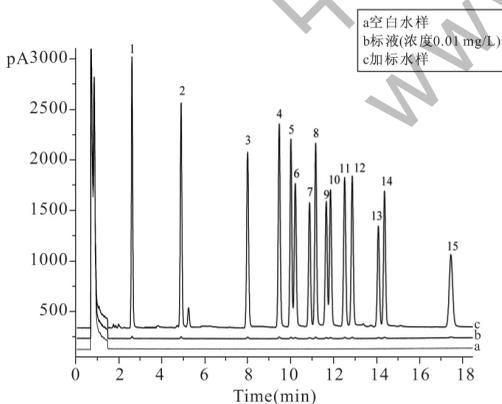


图4 空白水样和加标水样(0.01 mg/L的加标浓度)DLLME处理后的图谱(有机磷编号如图1)

4)。

2.4 方法回收率

用空白水样加标方法进行回收率和精密度实验。分别进行0.01和0.1 mg/L水平的加标回收实

验,以2.2.3节的方法对样品进行前处理,平行测定6次,计算回收率和相对标准偏差(表2)。结果

表2 有机磷的平均回收率、相对标准偏差和定量限

有机磷	平均回收率(%), 相对标准偏差(%), n=6			定量限 ($\mu\text{g/L}$)	
	添加水平 1(0.01mg/L)	添加水平 2(0.1mg/L)	添加水平 3(0.1mg/L)		
敌敌畏	80.4	5.4	82.3	4.4	0.079
速灭磷	85.6	5.1	86.8	5.9	0.093
甲拌磷	82.3	4.8	90.2	4.3	0.092
地虫硫磷	89.9	5.4	84.7	3.4	0.089
乐果	80.5	5.6	84.9	4.2	0.081
氯唑磷	95.2	4.7	90.1	4.8	0.14
甲基毒死蜱	104.7	3.8	107.1	5.2	0.13
甲基对硫磷	109.8	5.0	110.6	3.8	0.085
毒死蜱	118.4	4.9	119.2	5.2	0.11
马拉硫磷	110.1	5.2	117.6	4.7	0.11
甲基异柳磷	108.6	6.5	109.8	4.9	0.078
水胺硫磷	87.5	5.2	82.4	6.2	0.086
丙溴磷	95.4	5.5	98.7	5.3	0.11
杀扑磷	112.8	4.9	111.3	6.5	0.081
三唑磷	109.9	6.0	104.5	4.1	0.12

(下转第31页)

在好氧活性污泥法的运行过程中,曝气池中的溶解氧(DO)浓度的高低会影响到有机物的去除效率和活性污泥的生长情况,一般而言,活性污泥法的 DO 应控制在 2 mg/L 以上^[5],因此,本试验控制溶解氧在 2 mg/L 以上。

图 5 为试验中反应器内溶解氧对 COD 去除率的影响情况,由图 5 可知,当 DO 为 2~4 mg/L 时,MBR 系统对进水 COD 的去除率较好,平均达到了 78.58%,出水 COD 最大值为 78 mg/L,最小值为 45 mg/L。当 DO 持续增大超过 4 mg/L 时,MBR 系统对 COD 的去除率有所降低。

3 结论

电镀行业废水回用反渗透膜浓液有较好的处理效果:进水的 COD_{Cr} 在 200~400 mg/L 之间,出

水 COD_{Cr} 在 39~76 mg/L 之间,平均值为 61.5 mg/L,保持在 80 mg/L 以下。

MBR 的工艺运行的最佳参数为:水力停留时间为 18~20 h;污泥负荷为 0.2~0.3 kgCOD/kgMLSS·d,还有一定的提升空间;污泥浓度 5~8 g/L;DO 为 2~4 mg/L。

参考文献

- [1]李峰,吴欲,胡如南.我国电镀废水处理回用的现状及探讨[J].电镀与精饰,2011,10:17-20+30.
- [2]Weber T J. Wastewater treatment[J]. Metal Finishing, 1999, 97(1): 801-810.
- [3]石泰山.电镀废水回用对废水处理设施的影响[J].电镀与涂饰,2013,32(11): 39-42.
- [4]刘景允.综合电镀废水处理技术与工艺研究[D].天津大学,2008.
- [5]Benefield L D, Randall C W. Biological Porcess design for wastew ater t reatment , Pren tice-Hall Inc, 1980

(上接第 61 页)

表明:2 种添加水平的回收率在 80.4%~119.2% 之间,相对标准偏差在 3.4%~6.5% 之间,本方法有较好的准确度和精密性,满足有机磷残留定量分析的要求。本方法的定量限(信噪比为 10)在 0.078~0.14 $\mu\text{g/L}$ 之间。

2.5 实际样品分析

抽取自来水、河水、湖水样品共计 20 份,采用本方法处理样品,并无上述有机磷残留检出。

3 结论

运用DLLME 前处理技术,结合气相色谱法,建立了水中多种有机磷残留的快速检测方法。使用该方法可在 20 min 内完成 10 个样品的处理,18 min 内完成 15 种有机磷的分离检测,而且有机溶剂用量少、操作简便,检测成本低廉,并可推广到饮用水、地表水、地下水和废水等各种水体的安全监测。

参考文献

- [1]朱坚,汪国权,陈正夫,尚春庆,胡耀铭.食品中危害残留物的现代分析技术[M].上海:同济大学出版社,2003: 102-108.
- [2]S.O. Pehkonen, Q. Zhang. The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: a critical review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2002, 32(1): 17-72.

- [3]H. Sabik, A. Fouquet, S. Proulx. Ultratrace determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in surface water[J]. Analysis, 1997, 25(8): 267-273.
- [4]E. Ballesteros, M.J. Parrado. Continuous solid-phase extraction and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1029(1-2): 267-273.
- [5]S. Magdic, A. Boyd-Boland, K. Jinno, J.B. Pawliszyn. Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid-phase microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 736(1-2): 219-228.
- [6]M. Rezaee, Y. Assadi, M.R.M Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1116(1-2): 1-9.
- [7]谢洪学,何丽君,吴秀玲,范璐,卢奎,王美美,孟大维.分散液液微萃取-气相色谱法测定水样中甲拌磷农药 [J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1543-1546.
- [8]L.J. He, X.L. Luo, X.M. Jiang, L.B. Qu. A new 1,3-dibutylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction to determine organophosphorus pesticides in water and fruit samples by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(31): 5013-5020.
- [9]NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].