

文章编号:1674-2869(2011)11-0035-03

气相色谱法测定水中四种菊酯类农药的残留量

张细华, 颜流水^{*}, 汤麦莲, 罗方舟, 马文强
(南昌航空大学环境与化学工程学院, 江西 南昌 300063)

摘 要:建立了一种生活饮用水与水源水中菊酯类农药残留量的气相色谱检测方法. 以石油醚为萃取剂, 利用 PE-5 毛细管色谱柱分离, 用 GC-ECD 测定联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯四种拟虫类菊酯农药的残留量. 方法的线性范围 $0.08\sim0.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 相对标准偏差为 $3.7\%\sim9.5\%$, 加标回收率为 $80.2\%\sim108.5\%$. 方法准确、灵敏、可靠, 且有机溶剂用量小, 验证了方法的实用性.

关键词:气相色谱; 拟虫类菊酯农药; 生活饮用水; 残留量

中图分类号:X131.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.11.009

0 引 言

拟除虫菊酯类农药是模拟天然除虫菊素由人工合成的一类杀虫剂, 它具有性质稳定, 不易光解等特点; 在防治蔬菜、果树害虫等方面取得较好的效果, 对蚊、蟑螂、头虱等害虫亦有相当满意的灭杀效果^[1]. 但长期使用该类农药, 使得作物及水体中的残留量积累不断增加, 造成生态环境的严重污染, 受到人们的普遍关注. 近年来, 关于菊酯农药残留分析的研究比较多^[2-4], 但同时针对水中进行 4 种菊酯类农药进行残留分析的研究不多. 为此本文建立了同时检测甲氰菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯 4 种农药在水中的残留量气相色谱分析方法. 实验采用石油醚为萃取剂, 毛细管色谱柱分离, ECD 气相色谱法测定南昌航空大学新老校区生活饮用水和南昌市红谷滩地区水源水中菊酯类农药的残留量, 结果表明该方法有良好的线性关系和回收率, 且具有灵敏度高, 精密度好, 重现性好等特点.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Autosystem XL 气相色谱仪 (Perter King); 带有 ECD 检测器; PE-5 毛细管气相色谱柱 ($30\text{ m}\times0.25\text{ mm}\times0.25\text{ }\mu\text{m}$); 微量注射器; 超声波清洗器; 旋转蒸发器 RE-52B; MTN-2 800 W 氮吹浓缩装置; 移液枪 ($0.5\sim10\text{ }\mu\text{L}$; $100\sim1\,000\text{ }\mu\text{L}$); 25 mL 量筒、500 mL 分液漏斗、样品

瓶、烧杯、滴管、脱脂棉等.

NaCl、无水 NaSO_4 均为分析纯, 并在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 4 h, 待温度降于室温时, 装于干净的具塞三角瓶中, 在干燥器中保存备用; 石油醚 (色谱纯).

标准物质: 甲氰菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯质量浓度均为 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ (农业部环境保护科研监测研制); 使用时用石油醚稀释成所需浓度的混合标准使用液.

1.2 操作步骤

1.2.1 样品采集及预处理 用磨口玻璃样品瓶采集水样, 采集后的水样立即送回实验室, 置于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保存.

取 250 mL 均匀水样置于 500 mL 分液漏斗中, 加入约 5 g NaCl, 量取 15 mL 石油醚, 倒入分液漏斗中, 振荡 15 min, 静至 30 min 分层, 弃去下层水相. 上层萃取液再经装有少量无水 NaSO_4 的双球干燥管脱水. 将萃取液转移至氮吹浓缩仪中进行浓缩, 浓缩至 1 mL 待色谱分析使用.

1.2.2 混合标准溶液的配制 实验所用的标准溶液, 由农业部环境保护科研监测所研制, 质量浓度均为 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$. 确定 4 种标准溶液的体积比为: $V_{\text{联苯菊酯}}:V_{\text{甲氰菊酯}}:V_{\text{氯氰菊酯}}:V_{\text{溴氰菊酯}}=1:1:3:3$. 标准混合溶液用石油醚稀释, 配置成 8 个不同浓度水平的混合标准溶液, 以联苯菊酯为基准其溶度分别为 $0.004, 0.008, 0.010, 0.040, 0.060, 0.080, 0.100, 0.200, 0.400\text{ }\mu\text{g/mL}$.

1.2.3 色谱分析条件 色谱柱: PE-5 毛细管柱: $0.25\text{ mm}\times0.25\text{ }\mu\text{m}\times30\text{ m}$; 进样口温度:

收稿日期: 2011-09-02
作者简介: 张细华 (1989-), 女, 江西上饶人, 本科. 研究方向: 环境污染监测.
指导老师: 颜流水, 男, 教授, 博士. 研究方向: 环境污染监测及生命科学中分离分析方法、新技术及应用. * 通信联系人

270 ℃;柱温:275 ℃;检测器温度:315 ℃;载气:高纯 N₂,纯度:99.999 9%;流量:53 mL·min⁻¹(柱压 18 kPa,恒流方式);进样分流比:25:1.

2 结果与讨论

2.1 标准色谱图

取质量浓度 0.1 μg/mL 的混合标样进样 1 μL. 其混合标样色谱图如图 1 所示.

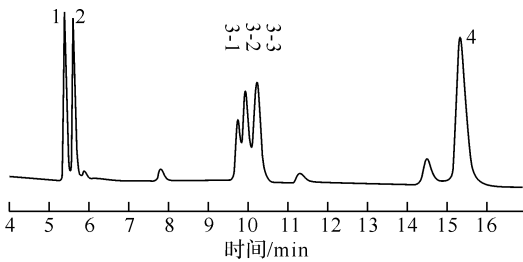


图 1 混合标样分离色谱图

Fig.1 Chromatogram of mixed standard sample separation

注:1 为联苯菊酯;2 为甲氰菊酯;3-1,3-2,3-3 为氯氰菊酯;4 为溴氰菊酯.

上述色谱条件下混合标准溶液各组分出峰顺序依次为联苯菊酯:5.43 min;甲氰菊酯:5.65 min;氯氰菊酯有三个峰分别为:9.81、10.01、10.29 min;溴氰菊酯:15.38 min.

2.2 方法的线性范围及其检出限

根据方法 1.2.2 配制的标准混合溶液系列确定线性范围. 经测定,将测定结果以峰面积对浓度进行线性回归,其线性方程与相关系数如表 1 所示. 结果表明各待测化合物在 0.08~0.4 μg·mL⁻¹ 范围内呈现良好的线性关系,相关系数均大于 0.996. 四种菊酯类农药的最低检出限以 3 倍的噪声值除以灵敏度计算,测得结果联苯菊酯为 0.008 μg/mL,甲氰菊酯为 0.008 μg/mL,氯氰菊酯为 0.024 μg/mL,溴氰菊酯为 0.024 μg/mL.

表 1 四种菊酯类农药的标准线性方程及相关系数
Table 1 Four kinds of pyrethroid pesticide standard linear equations and correlation coefficients

组分	线性方程	相关系数(<i>r</i>)
联苯菊酯	$Y=3\,750.108\,898x-0.773\,893$	0.999 4
甲氰菊酯	$Y=3\,829.654\,553x-37.763\,669$	0.996 5
氯氰菊酯-1	$Y=727.581\,580x+6.900\,09$	0.997 7
氯氰菊酯-2	$Y=1\,228.192\,825x+0.984\,15$	0.998 4
氯氰菊酯-3	$Y=1\,564.281\,176x-28.929\,651$	0.998 7
溴氰菊酯	$Y=3\,092.249\,867x-44.745\,298$	0.997 8

2.3 样品前处理方法的优化

2.3.1 萃取时间的选择 取 5 份空白水样分别注入 500 mL 分液漏斗中,分别加入质量浓度为 1.0 μg/mL 的混标 0.5 mL. 加入 5 g 左右 NaCl 分别振荡 4,6,8,10,12 min,静至 30 min 分层,分层后弃去下层水相,上层萃取液按 1.2.1 方式进行浓缩处理,最后在气相色谱仪上分析检测. 以萃取时间为横坐标,峰面积值为纵坐标绘制柱形图如图 2 所示.

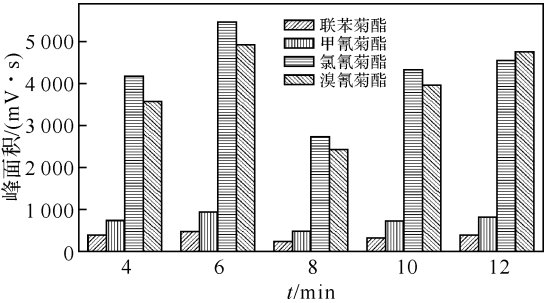


图 2 不同萃取时间下峰面积与时间的柱形图

Fig.2 The peak area under different entrainment time

结果表明:振荡 6.0 min 的各组分的出峰面积及峰形最好,所以,实验时振荡时间选择 6.0 min.

2.3.2 萃取剂量的选择 取 5 份空白水样分别加于 500 mL 分液漏斗中,都加入 5.0 g NaCl,分别加入 10,15,20,25,30 mL 石油醚于分液漏斗中,振荡 6.0 min,静至 30 min 分层,弃去下层水相,上层萃取液按 1.2.1 方式进行浓缩处理,最后在气相色谱仪上分析检测;以萃取剂量为横坐标,峰面积值为纵坐标绘制柱形图如图 3 所示.

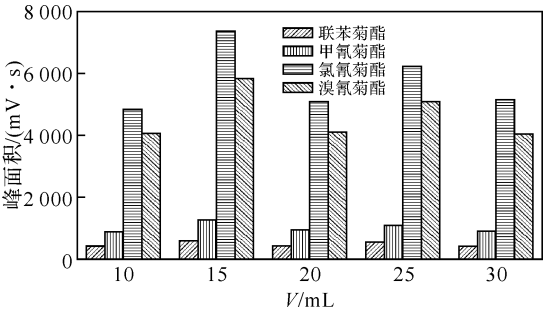


图 3 不同萃取剂量的峰面积与萃取量的柱形图

Fig.3 Effects of extractant peak area under different does of extraction

结果表明,萃取剂石油醚的加入量为 15 mL 的各组分的出峰面积及峰形最好,所以,最适合的萃取剂加入量为 15 mL.

2.4 4 种菊酯类农药精密度和回收率的测定

对一混合标样进行 8 次重复测定,对其积分峰面积值求精密度,实验结果见表 2. 由表中数据可知,本次实验方法的精密度范围在 3.7%~9.5%之间.

表 2 精密度测定结果
Table 2 Precision measurement results

序号	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氰菊酯	溴氰菊酯
1	334.29	289.49	956.15	806.31
2	340.29	298.82	972.87	922.03
3	331.81	295.28	1 146.38	944.84
4	349.33	323.80	1 173.12	973.81
5	342.57	309.55	1 134.11	930.49
6	340.62	301.90	995.91	924.53
7	343.44	322.92	1 182.13	1 014.11
8	372.60	344.32	1 213.37	1 010.83
平均值	344.37	310.76	1 096.76	940.87
RSD	3.7%	5.9%	9.5%	7.0%

取 3 份空白水样,分别加入标准混合溶液浓度为 0.1,0.25,0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标液.3 个添加水平,然后进行回收率的测定.回收率结果见表 3.

2.5 样品的测定

实验测定了南昌市红谷滩新区水源水以及南昌市新城区、老城区生活饮用水.水样经过预处理后,按上述既定的分析流程进行处理,用 GC-ECD 检测.本实验中四种菊酯类农药的最低检出限以 3 倍的噪声值除以灵敏度计算,测得结果联苯菊酯为 0.008 $\mu\text{g/mL}$,甲氰菊酯为 0.008 $\mu\text{g/mL}$,氯氰菊酯为 0.024 $\mu\text{g/mL}$,溴氰菊酯为 0.024 $\mu\text{g/mL}$.测定结果为以上水样的以上四种菊酯类农药的残留量浓度低于最低检出限,未检测出联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯这四种菊酯类农药的残留.

表 3 回收率测定结果
Table 3 Determination results of recovery

样品类型	取样体积/ (mL)	测定次数	本底值/ (μg/mL)	加标量/ (μg/mL)	测定值/ (μg/mL)	回收率/ %	平均值/ %
联苯菊酯	250	1	0	0.1	0.090 3	90.3	90.3
		2		0.25	0.227 2	90.9	
		3		0.5	0.449 0	89.8	
甲氰菊酯		1		0.1	0.087 5	87.5	80.2
		2		0.25	0.208 7	83.5	
		3		0.5	0.348 6	69.7	
氯氰菊酯		1		0.1	0.301 9	100.6	108.5
		2		0.25	0.898 9	119.8	
		3		0.5	1.579 6	105.3	
溴氰菊酯		1		0.1	0.285 5	95.2	95.5
		2		0.25	0.810 7	108.1	
		3		0.5	1.250 9	83.3	

3 结 语

本实验建立了气相色谱方法同时测定生活饮用水及水源水中联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯四种菊酯类农药残留量的分析.通过对前处理的优化,选择最合适的萃取时间及萃取剂加入量,大大地提高了前处理的效率;方法的线性范围 0.08~0.40 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,相对标准偏差为 3.7%~9.5%,加标平均回收率为 80.2%~108.5%,数据结果很好.且准确度、精密度均能满足环境监测要求,适合于水源水中菊酯类农药残留的快速检测,方法实用可靠.

参考文献:

[1] 马志梅.气相色谱法同时测定生活饮用水中五种菊酯类农药残留量[J].福建分析测试,2007,16(3):61-64.
[2] 农业部农药检定. NY/T788-2004 农药残留量试验准则(农业部行业标准)[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
[3] 余磊,刘斌.气相色谱法测定大白菜中甲氰菊酯和溴氰菊酯的残留分析[J].贵州农业科学,2010,38(6):213-215.
[4] 徐范,武铁军.甲氰菊酯的气相色谱分析[J].农药,1996,35(11):18-19.