

固相微萃取-气相色谱法测定水中痕量甲萘威

马玉琴,宋晓娟,尹明明,李海燕
(连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001)

摘 要:建立了固相微萃取-气相色谱法测定水中痕量甲萘威的方法,并对固相微萃取条件进行了优化。结果显示,固相萃取的最佳条件为:水样 pH 值 ≤ 3 ,不添加无机盐,聚二甲基硅氧烷(PDMS,100 μm)作为萃取纤维,萃取温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为 30 min,解吸时间为 90 s。优化后的方法,在甲萘威质量浓度 0.01 ~ 1.0 mg/L 范围内线性良好,相关系数为 0.999 5,方法的精密度为 1.9%,检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 85.6% ~ 92.4%,可满足地表水中甲萘威的测定要求。

关键词:固相微萃取;气相色谱法;甲萘威;水

中图分类号:X832;O657.7⁺¹ 文献标志码:B 文章编号:1674-6732(2017)03-0027-04

Determination of Trace Carbaryl in Water by Gas Chromatography with Solid Phase Micro-extraction

MA Yu-qin , SONG Xiao-juan , YIN Ming-ming, LI Hai-yan
(Lianyungang Environmental Monitoring Center Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: A new method was developed for the detection of carbaryl in water by gas chromatography (GC) with solid phase micro-extraction (SPME). The operating conditions of SPME were optimized at first. Phosphoric acid was added to the water sample to adjust the pH value less than or equal to 3. No need to add inorganic salts to the water sample. The best response of carbaryl was obtained using 100 μm PDMS. 10.0 mL water sample was extracted at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min, and the desorption time was 90 s. Under the optimized conditions, the linear coefficient of carbaryl was 0.999 5 in the range of 0.01 ~ 1.0 mg/L. The precision of this method was 1.9%, and the detection limit was 0.3 $\mu\text{g/L}$. The recovery rate was 85.6% ~ 92.4%. This method can fully meet the requirements of determination of carbaryl in surface water.

Key words: SPME; GC; Carbaryl; Water

甲萘威,又称西维因,是氨基甲酸酯类农药的一种,被广泛用于农业病虫害的防控,过量使用会造成水环境的污染,并对人体健康产生影响。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[1]中规定甲萘威的限值为 0.05 mg/L。

目前,测定甲萘威等氨基甲酸酯类农药的方法有高效液相色谱法(HPLC)^[2]、柱后衍生-HPLC法^[3]、液相色谱-质谱法(LC-MS)^[4]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[5]。水中甲萘威的浓度一般都较低,分析前需进行分离富集预处理。液液萃取操作烦琐、耗时长、萃取剂消耗大,所以近几年多采用固相萃取法浓缩进样^[6-9]。固相萃取法使用有机溶剂量大大减少,但仍需使用。而固相微萃取技术(SPME)则无需使用有机溶剂,且操作简单、用时少、富集效率高,对人体和环境较为友好^[10-13]。但利用 SMPE 测定水中甲萘威的研究在

国内还鲜见报道。针对这一现状,现选用 SPME 法进行样品前处理,建立 SPME-气相色谱法测定地表水和饮用水中甲萘威的方法,为对水中痕量甲萘威的快速、准确分析提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890B 型气相色谱仪-FID 检测器(美国 Agilent 公司);固相微萃取装置(瑞士 CTC 分析仪器股份公司);固相微萃取纤维头(美国 Agilent 公司);聚丙烯酸酯(PA,85 μm)、聚二甲基硅氧烷(PDMS,100 μm)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB,65 μm);20 mL 带聚四氟乙烯涂层硅

收稿日期:2016-12-01;修订日期:2017-01-06

作者简介:马玉琴(1985—),女,工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

橡胶垫的螺纹口玻璃样品瓶(美国 Supelco 公司)。

甲萘威标准溶液(100.0 mg/L, 甲醇溶剂, 百灵威公司); NaCl(优级纯, 300 ℃ 灼烧 6 h 后密封贮存于干燥器中备用); 甲醇(色谱纯); 超纯水(18.2 MΩ · cm) 由美国 Milli-Q 超纯水净化器制备。

1.2 实验条件

1.2.1 SPME 条件

萃取纤维头首次使用前于气相色谱进样口(250 ℃)内活化 30 min。移取 10.00 mL 水样至 20 mL 顶空瓶中, 按指定萃取温度和萃取时间萃取; 解吸温度为 250 ℃, 按指定解吸时间解吸。

1.2.2 气相色谱条件

色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 载气为高纯氮气(99.999%); 柱流速为 1.5 mL/min; 进样口温度 250 ℃; 不分流进样; 程序升温: 初始温度为 60 ℃, 以 20 ℃/min 升温至 260 ℃, 保持 1 min; 检测器温度 280 ℃, 氢气流量为 35 mL/min, 空气流量为 350 mL/min。根据保留时间定性, 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 SPME 萃取条件的优化

以 20.0 μg/L 甲萘威溶液为研究对象, 对 SPME 萃取条件进行优化。

2.1.1 萃取纤维

萃取纤维涂层的极性直接影响萃取方法的灵敏性和选择性^[14]。现采用顶空萃取方式, 分别测试了 PA、PDMS 和 PDMS/DVB 3 种涂层纤维对水中甲萘威的萃取效果, 结果见图 1。结果显示, 3 种涂层纤维的萃取效率为 PDMS > PDMS/DVB > PA。这是因为 PDMS 为非极性固定相型纤维, 分析物通过分配被萃取, 根据相似相溶原理, PDMS 对甲萘威这类弱极性物质有较好的萃取效果; 极性涂层 PA 纤维则更适合吸附极性化合物; PDMS/

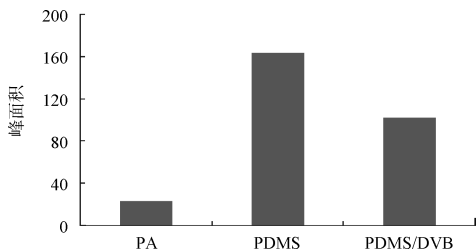


图 1 萃取涂层对水中甲萘威响应值的影响

DVB 属于双极性吸附剂型纤维, 通过物理捕获或化学键合分析物, 萃取能力有限。因此, 选用 PDMS 作为水中甲萘威的萃取纤维。

2.1.2 萃取温度

萃取温度对 SPME 的萃取效率有双重影响^[15]。升高萃取温度, 有利于增大目标物在涂层中的附着几率; 但萃取温度过高又会降低目标物在涂层与液相之间的分配系数, 导致吸附率降低。现设置萃取温度分别为 40, 50, 60, 70, 80 和 90 ℃, 确定最佳萃取温度, 结果见图 2。结果表明, 甲萘威的萃取效率随着萃取温度的升高呈上升趋势, 当萃取温度超过 80 ℃ 时, 甲萘威的萃取效率有所下降。因此, 选择 80 ℃ 作为最佳萃取温度。

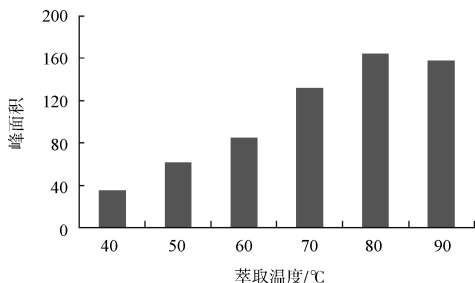


图 2 萃取温度对水中甲萘威响应值的影响

2.1.3 萃取时间

SPME 对目标物的吸附是一个动态平衡过程, 平衡时间与目标物的扩散速率和分子热运动有关, 吸附在萃取纤维上的目标物在平衡时间达到最大值^[14]。比较不同萃取时间(10, 20, 30, 40 和 50 min)对甲萘威萃取效率的影响发现, 在 10 ~ 30 min 时, 萃取效率随萃取时间的延长而升高, 但时间超过 30 min, 继续延长萃取时间, 甲萘威的萃取效率则几乎保持不变(见图 3)。因此, 选择 30 min 作为最佳萃取时间。

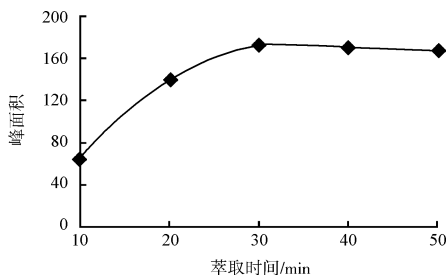


图 3 萃取时间对水中甲萘威响应值的影响

2.1.4 离子强度

在水样中加入无机盐溶液(如 NaCl、Na₂SO₄ 等)可以改变液相界面性质,通过盐析作用影响目标物在气液中的分配系数^[14],但是加盐不当,也可能堵塞纤维涂层。现比较加入不同质量的 NaCl 固体(0,0.5,1.0,1.5,2.0 和 3.0 g)对甲萘威萃取效果的影响,结果见图 4。如图 4 所示,水样中加入 NaCl 后,甲萘威的萃取效率逐渐降低,表明加盐不能促进 PDMS 纤维对甲萘威的吸附,反而降低其萃取效率。因此,本研究萃取过程不宜加盐。

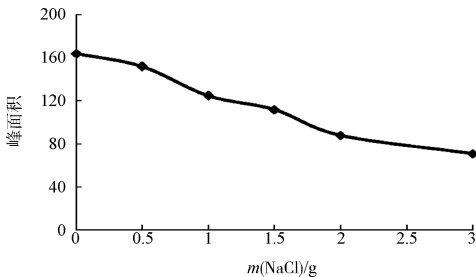


图 4 离子强度对水样中甲萘威响应值的影响

2.1.5 pH 值

甲萘威在中性和弱酸性环境中稳定,在碱性介质中会水解形成 1-萘酚。现通过添加不同体积的磷酸溶液,比较不同 pH 值(pH 值为 2,3,4,5,6,7)对甲萘威萃取效率的影响,结果见图 5。结果发现,水样由中性往酸性逐渐改变时,甲萘威萃取效率呈上升趋势,当 pH 值为 3 时,甲萘威的萃取效率达到最高,继续降低 pH 值至 2 时,甲萘威萃取效率无明显改变。又因萃取纤维的 pH 值使用范围为 2~10,因此,在实际水样分析时,调节水样 pH 值≤3 进行分析。

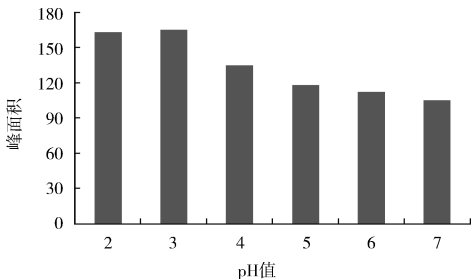


图 5 pH 值对水样中甲萘威响应值的影响

2.1.6 解吸时间

延长解吸时间,有利于目标物和杂质解吸完

全,但长时间的高温解吸会对纤维涂层造成不可逆的损伤,影响纤维的使用寿命。现通过设置解吸时间分别为 30,60,90,120 和 180 s,比较解吸时间对甲萘威测定的影响,结果见图 6。结果显示,解吸时间为 90 s 时,目标物已被最大程度解吸,延长解吸时间没有增加甲萘威的响应值。因此,设置解吸时间为 90 s。

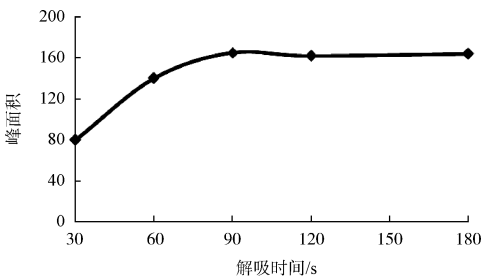


图 6 解吸时间对水样中甲萘威响应值的影响

2.2 方法性能

2.2.1 方法专属性

按照优化后的条件,对 20.0 μg/L 甲萘威标准溶液进行分析,同时做实验室空白。结果显示,甲萘威能够得到较好的分离,无杂质干扰且峰形良好(见图 7),为实现定量分析提供了保障。

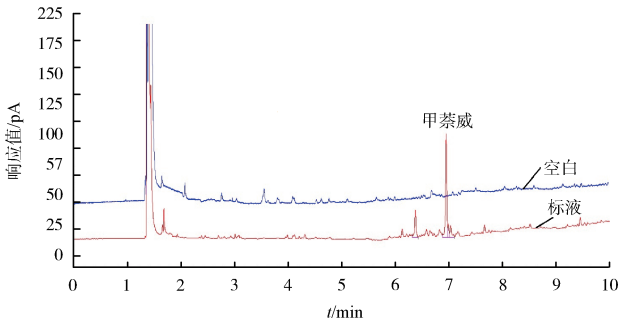


图 7 甲萘威和试剂空白的色谱图

2.2.2 标准工作曲线、精密度及检出限

配制质量浓度为 0.01,0.10,0.20,0.50 和 1.00 mg/L 的甲萘威标准溶液系列,按照 1.2 条件分析,将峰面积(y)和甲萘威质量浓度(x)进行线性回归,得到标准工作曲线为 $y = 759x + 8.3$,相关系数为 0.999 5。表明甲萘威在 0.01~1.00 mg/L 质量浓度范围内线性良好,能够保证定量的准确性。

取 10.0 mL 质量浓度为 0.20 mg/L 的甲萘威

标准溶液 6 份,在相同条件下分析,得峰面积的 RSD 为 1.9%,满足方法精密度的要求。

平行测定 1.0 μg/L 甲萘威标准溶液 7 次,计算标准偏差(*S*),根据 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$,得方法检出限为 0.3 μg/L,可满足相关水质监测的需求。

2.2.3 加标回收率

配置不同加标浓度的甲萘威溶液,加标量分别为 0.5 和 5.0 μg,考察方法的加标回收率。结果显示,在 0.5 和 5.0 μg 加标量下,甲萘威的回收率(*n* = 5)分别为 85.6% 和 92.4 %,表明该法有较好的回收率。

2.3 实际水样测定

采集连云港市区某农田水渠水及某自来水厂的出厂水和水源水,按照优化的方法进行分析,同时进行加标回收率测定,结果见表 1。结果显示,仅农田水渠水中有甲萘威检出(20.9 μg/L),实际水样中甲萘威的回收率为 83.4% ~ 86.2%,表明该方法可用于检测地表水和饮用水中甲萘威,满足相应水质监测的需求。

表 1 3 种实际水样分析及加标回收率

水样类型	检出浓度/(μg · L ⁻¹)	加标量/μg	回收率/%
水厂出厂水	—	1.0	86.2
水厂水源水	—	1.0	85.6
农田水渠水	20.9	1.0	83.4

2.4 方法的优越性及局限性

所用 SPME 前处理方法无需太多的人工操作,只需移取 10.0 mL 样品至样品瓶中即可,可显著提高实际水样分析的工作效率。与液液萃取相比,无需大体积水样经有机溶剂多次萃取,对环境 and 人员友好;与柱后衍生 - HPLC 相比,无需对样品进行衍生化,操作简单;与固相萃取相比,纤维涂层只需高温活化 30 min,无需有机溶剂活化和洗脱,是真正意义上的绿色前处理方法。SPME 前处理方法的局限性则在于:虽然 SPME 的萃取纤维可以选择吸附目标物,但不具有专一性,仅靠保留时间定性,可能会因干扰物的出现而导致假阳性结果,此时需要采用不同色谱柱或 GC - MS 进一步确认。

3 结语

建立了固相微萃取-气相色谱法测定水中痕量甲萘威的方法。在选取合适的萃取纤维后,优化了

萃取温度、萃取时间、解吸时间等参数。实际水样分析时,调节水样 pH 值 ≤ 3,无须加入无机盐调节离子强度。在优化实验条件下,方法检出限为 0.3 μg/L,加标回收率为 85.6 % ~ 92.4 %。该方法操作简便、准确度高、样品用量少、无须使用有机溶剂,适用于水中痕量甲萘威的测定。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准:GB 3838—2002 [S]. 北京:中国标准出版社,2002.

[2] 林瑶. 饮用水中甲萘威、呋喃丹残留量的高效液相色谱法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(10): 2389 - 2390.

[3] 刘健明,莫婉湫,陈明. 柱后衍生 - 高效液相色谱法测定水中呋喃丹和甲萘威[J]. 理化检验 - 化学分册,2011, 47(5): 580 - 582.

[4] 孙边成,邹威,文刚,等. 液质联用法快速、同时测定水中的呋喃丹、莠去津、西维因和微囊藻毒素 LR [J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(9): 1317 - 1319.

[5] 张平奇,杨丽莉,雷天学,等. 气相色谱/质谱联用法测定水中甲萘威[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 52 - 53.

[6] 余彦海,钟新林,陈军. 在线固相萃取-双梯度高效液相色谱测定环境水体中痕量甲萘威和百菌清[J]. 中国环境监测, 2013, 29(4): 138 - 141.

[7] 孙睿华. 固相膜萃取-高效液相色谱法测定水中的阿特拉津和甲萘威[J]. 净水技术, 2014, 33(S2): 15 - 18.

[8] 王超,高海鹏,李婷,等. 固相萃取/超高压液相色谱测定水中痕量呋喃丹、甲萘威及阿特拉津[J]. 分析测试学报, 2012, 31(12): 1567 - 1571.

[9] 贺小敏,葛洪波,李爱民,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(4): 46 - 48.

[10] 张军,张丹,彭华,等. 固相微萃取-气相色谱法测定水中酚酸酯类化合物[J]. 中国环境监测, 2015, 31(4): 91 - 94.

[11] 张俊花,张洪林. 固相微萃取-气相色谱在水中有有机污染物测定中的应用[J]. 中国环境监测, 2011, 27(4): 41 - 44.

[12] 沈斐,李睿,苏晓燕,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定饮用水中土嗅素和 2 - 甲基异茨醇[J]. 中国环境监测, 2013, 29(4): 125 - 129.

[13] 王艳丽,周阳. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中痕量有机磷和阿特拉津农药[J]. 中国环境监测, 2013, 29(1): 112 - 115.

[14] 刘斐,段凤魁,李海蓉,等. 固相微萃取-气相色谱串联质谱法检测北京大气细颗粒物中的多环芳烃[J]. 分析化学, 2015, 43(4): 540 - 546.

[15] 李文超,何欢,杨绍贵,等. 自制固相微萃取涂层用于自来水中五氯酚的测定[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(2): 20 - 23.