

# 自制固相微萃取装置对水中 5 种农药残留量的分析

刘德仓, 何娟\*, 高会云, 吕瑞鹤, 程杰, 卢奎  
(河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001)

**摘要:**合成了一种丙烯酸酯聚合物,并将其作为固相微萃取涂层,使用自制的 SPME 装置和气质联用仪对水样中 5 种农药残留量进行分析,该装置制作简单、价格低廉。对影响分析灵敏度的各种实验因素进行了优化,在优化条件下分析 5 种农药标准样品质量浓度在 1~1000  $\mu\text{g/L}$  内与色谱峰面积呈良好的线性关系( $r=0.995\sim 0.999$ ),检出限为 0.391~1.170  $\text{ng/L}$ 。将自制涂层与商品涂层(PA)进行了比较,自制涂层对 5 种农药具有优良的吸附特性,较低的检出限。

**关键词:**固相微萃取;丙烯酸酯共聚物;农药残留

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2009)02-057-04

固相微萃取(SPME)是一种新型样品预处理技术,该技术简单方便,快速灵敏,集样品采集、萃取、浓缩、进样、解析为一体<sup>[1]</sup>。涂层是 SPME 的核心部分,商品化的 SPME 涂层材料主要是聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚丙烯酸甲酯(PA)。由于商品化涂层种类有限,对复杂基体样品的萃取、涂层选择性和重现性还不理想。因此,研究新的 SPME 涂层制作技术,制备新型的固相微萃取涂层是国内外学者们研究的一个重要方向<sup>[2~4]</sup>。另外,商品化固相微萃取装置价格昂贵且石英纤维容易折断,因此制作简易实用的固相微萃取装置也成为研究的重点。本实验以丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯腈、丙烯酰胺为单体,通过聚合反应制备丙烯酸酯类聚合物,并将此聚合物用于 SPME 涂层。实验中用微量进样器和毛细管装配成 SPME 装置,制备方法简单、价格低廉,通过对水中 5 种农残的萃取分析实验结果表明该涂层对 5 种农药具有优良的吸附特性和较强的富集能力。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6890GC/5973MSD 气质联用仪(美国 Agilent); 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi); 微量进样器 5

$\mu\text{L}$ (上海安亭微量进样器厂); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器公司); 20 mL 具塞顶空瓶,聚四氟乙烯衬垫; 商品固相微萃取头: 85  $\mu\text{m}$  聚丙烯酸酯(PA)涂层(美国 Supelco)。

丙烯酸乙酯(天津市博迪化工公司); 丙烯酸甲酯(成都科龙化工试剂厂); 丙烯酰胺(天津市科密欧化学试剂); 丙烯腈(化学纯,中国派尼化学试剂厂); 偶氮二异丁腈(天津市博迪化工公司); 异稻瘟净(Kitazin P)、乙草胺(acetochlor)、毒死蜱(chlorpyrifos)、硫丹(endosulfan)、除草醚(nitrofen)(农药残留分析专用国家标准样品,农业部环境保护科研监测所研制)。

### 1.2 丙烯酸酯类高聚物的制备

丙烯酸甲酯(MA) 20 g, 丙烯酸乙酯(BA) 20 g, 丙烯腈(AN) 3 g, 丙烯酰胺(AM) 3 g, 引发剂: 偶氮二异丁腈(AIBN) 161 mg。将单体 MA, BA, AN, AM 分别按以上量加入 250 mL 四口圆底烧瓶中,加少许 AIBN(引发剂溶于 20 mL 甲苯和 20 mL 乙酸乙酯中),于油浴中以 90 开始搅拌反应。在反应过程中通过加入适量的溶剂甲苯以调节反应液的黏度,反应 2 h 后停止加热,冷却。然后将反应液旋蒸到合适黏度以便于涂层。

\* 收稿日期: 2007-11-12; 修订日期: 2008-02-26

基金项目: 河南省重大科技攻关(0422031200)、郑州市科技攻关(064SGDQ25127-8)项目资助

作者简介: 刘德仓(1982-),男,硕士研究生; E-mail: ldcang@tom.com

### 1.3 SPME 装置的研制

SPME 装置(如图 1 所示)具体制作过程如下:拉制不同粗细的毛细管(外径在 150 ~ 400  $\mu\text{m}$  之间)并截成 3 ~ 4 cm 不等。然后依次用 NaOH 饱和溶液,体积分数 18% HCl 依次浸泡 12 h,再用蒸馏水洗至中性,晾干,备用。将 5  $\mu\text{L}$  的微量进样器针外套取下,露出内芯,然后将微量进样器针内芯垂直插入王水中深度为 1 cm 进行腐蚀,时间为 4 ~ 6 h,取出用蒸馏水清洗并晾干。将 5  $\mu\text{L}$  的微量进样器针外套前端截取 1 cm 并与腐蚀过的 5  $\mu\text{L}$  微量进样器内芯组装到一起。选取上述处理

过的外径为 320 ~ 360  $\mu\text{m}$  的毛细管 A 套在 5  $\mu\text{L}$  的微量进样器内芯上留 1 cm 在外面,在酒精灯上烘烤以使其固定在内芯上,再选取外径为 160 ~ 200  $\mu\text{m}$  的毛细管 B 穿入毛细管 A 中,截去多余的毛细管最终有 1 cm 露在毛细管 A 外,用于涂层。将上述毛细管 B 部分竖直插入涂层液中缓慢的反复提拉,通过提拉的次数可控制涂层的厚度,涂层完毕后于红外灯下烘烤使溶剂挥发至干,缩回萃取头。萃取头在分析之前于气相进样口 270  $^\circ\text{C}$  下活化 2 h。用游标卡尺测量自制萃取头涂层的厚度为 50  $\mu\text{m}$ 。

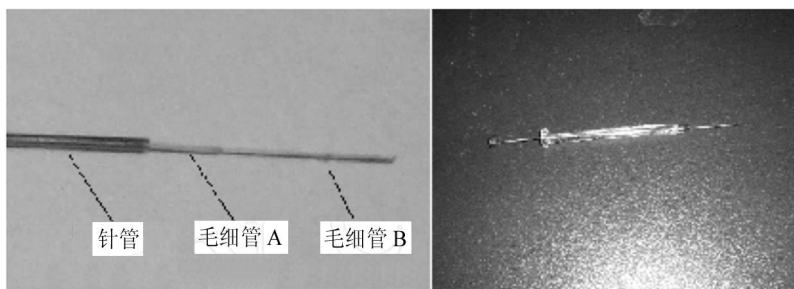


图 1 自制固相微萃取装置  
Fig. 1 The self-made SPME device

### 1.4 实验方法

1.4.1 GC/MS 测定条件 色谱条件: HP-5MS 柱 (30.0 m  $\times$  0.25 mm i. d., 0.25  $\mu\text{m}$ ); 载气: He (99.999 %); 柱流量(恒流): 1.0 mL/min; 进样口温度: 270  $^\circ\text{C}$ ; 进样方式: 不分流进样; 柱前压: 89.6 kPa; 升温程序为: 初始温度 150  $^\circ\text{C}$  以 35  $^\circ\text{C}/\text{min}$  速度升至 200  $^\circ\text{C}$ , 保留 0 min, 然后以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  速度升至 245  $^\circ\text{C}$ , 保留 0 min, 最后以 30  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升至 280  $^\circ\text{C}$ , 整个升温程序用时 11.60 min。质谱条件: 电子轰击离子源 EI (70 eV); 离子源温度 230  $^\circ\text{C}$ ; 四极杆温度 150  $^\circ\text{C}$ ; 接口温度 260  $^\circ\text{C}$ ; 溶剂延迟 3 min; 调谐方式为自动调谐; 采集方式 scan; 全扫描质量范围为 41 ~ 505 amu。

1.4.2 标准溶液配制和萃取分析 分别称取异稻瘟净、乙草胺、硫丹、除草醚、毒死蜱 5 种农药各 0.1 g, 溶于甲醇, 定容到 10 mL 容量瓶中, 将其分别配成浓度为 10 mg/mL 的标准溶液。然后用蒸馏水稀释到相应浓度。分别配制 1000、750、500、250、100、75、50、25、10、5、2.5、1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  12 个级别的 5 种农残的混合标准溶液 10 mL 于 20 mL 的顶空瓶中加入磁子和 2.5 g NaCl, 聚四氟乙烯内

衬硅胶垫密封, 80  $^\circ\text{C}$  水浴。然后将萃取头不锈钢外套插入瓶内, 伸出萃取头进行顶空萃取, 在恒定的磁力搅拌下萃取 30 min, 缩回萃取头立即在气相进样口中解吸分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取条件优化

用聚丙烯酸酯高聚物作为自制的 SPME 装置涂层, 对 5 种农残的混合标准溶液 (10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 顶空萃取后进样, 对解吸温度、解吸时间、萃取温度、萃取时间、搅拌速度、离子强度、溶液的 pH 进行优化。

2.1.1 解吸温度和解吸时间 合理的解吸温度和解吸时间应该使分析物从萃取涂层中完全解吸下来。看能否完全解吸只需要将上次分析过的萃取头再在相同条件下热解吸一次即可。本试验选取解吸温度为 270  $^\circ\text{C}$ , 解吸时间为 3 min。

2.1.2 搅拌速度 在一定条件下, 萃取量与搅拌速度成正比, 但搅拌速度过大将引起液体附在瓶的侧壁并形成中间空腔, 不利于萃取。选择合适的搅拌速度有利于缩短萃取平衡时间, 提高萃取效率。本实验选择搅拌速度为 1250 r/min。

2.1.3 萃取温度 本实验在温度为 50、60、70、80、90 时对温度条件进行选择。实验结果表明萃取温度为 80 时,基本上达到最大萃取量,综合考虑分析速度和萃取效率,选择萃取温度为 80 。

2.1.4 萃取时间 考察了萃取时间分别为 10、15、20、25、30、40 min 时对吸附量的影响。结果表明萃取时间在 30 min 前萃取量随时间逐渐增加,30 min 后增幅减缓,萃取基本达到平衡。根据  $A_i$  的非平衡理论,本试验选取 30 min 为最佳萃取时间。

2.1.5 离子强度 利用“盐析”效应可以降低农残在水中的溶解度从而提高涂层对农残的萃取量。结果表明当加 2.5 g NaCl 时所对应的 5 种农残的峰面积达最大值,并且在相应的色谱图上出峰较好,无其它的杂质峰。故选择加 NaCl 的量为 2.5 g。

2.1.6 溶液的 pH 控制溶液的 pH 能降低农残在

水体中溶解度从而提高萃取效率。本实验在 pH 为 4~8 之间考察了 pH 对萃取效率的影响。结果表明当 pH 为 6 时所得到的 5 种农残的峰面积均为最大,因此本实验选择溶液的 pH 6。

由实验可得最佳的萃取条件是:解吸温度 270、解吸时间 3 min、萃取温度 80、萃取时间 30 min、加 NaCl 量 2.5 g、pH 为 6。

## 2.2 线性范围、检出限、精密度和回收率试验

取蒸馏水作萃取空白试验,然后进行加标回收试验,加标浓度为 10  $\mu\text{g/L}$ ,萃取条件为 2.1 节所述,平行试验 6 次得检出限、回收率和方法的精密度如表 1 所示。固相微萃取的检出限一般取噪音信号的 3 倍,从表 1 中可见,该探头对 5 种农药的检出限低达 1  $\text{ng/L}$ 。用该探头连续 6 次对同一浓度的农药混合标准样品进行检测,所有样品的相对标准偏差(RSD)在 10%以下,线性范围为 3 个数量级。

表 1 自制 SPME 萃取头对 5 种农残的分析结果

Tab. 1 Analytical results of five pesticide residues by using self-made SPME

分析物	线性范围 /( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数	检出限 /( $\text{ng/L}$ )	回收率/ %	RSD/ % ( $n=6$ )
异稻瘟净	1~1000	0.997	1.170	106	5.6
乙草胺	1~1000	0.999	1.010	93	9.4
毒死蜱	1~1000	0.998	0.391	80	3.4
硫丹	5~1000	0.995	0.958	85	7.6
除草醚	5~1000	0.997	0.920	89	6.3

## 2.3 与商品萃取头比较

将自制萃取头与商品化萃取头 PA (85  $\mu\text{m}$ ) 对水中 5 种农残(浓度分别为 10  $\mu\text{g/L}$ ) 萃取效果进行比较,色谱分析条件及萃取条件(见 1.4 和 2.1) 相同,得到如下结果:自制固相微萃取装置的回收率和精密度与商品化萃取头 PA 相当,但检出限低于商品化萃取头 PA(检出限为 2.96~6.37  $\text{ng/L}$ )。

## 2.4 萃取头寿命及重现性

将自制萃取头应用于农残的萃取分析,经过实验证明当使用过几十次以后涂层表面局部变黄,但萃取头的萃取效率并未受到影响。由于商品化的装置是采用强力胶将熔融的石英纤维粘在不锈钢金属棒上,这样在使用过程中石英纤维容易脱落,从而影响了萃取头的使用寿命。使用自制的

固相微萃取装置对同一浓度 5 种农残的混合标准溶液进行萃取,分别记录了在萃取第 10、20、30、40、50、60 次时各个农残的色谱峰面积,其相对标准偏差在 5%~10% 之间,满足定量分析的要求。

## 参考文献

- [1] Zolt  M, Ralph S. Comprehensive Anal Chem, 2003, 41: 371
- [2] 胡 媛, 刘文民等. 色谱, 2006, 24(3): 290
- [3] 王一龙, 曾昭睿等. 武汉大学学报(理学版), 2006, 52(2): 137
- [4] 王一龙, 曾昭睿等. 武汉理工大学学报, 2005, 27(10): 37

**Analysis of five pesticide residues in water samples by using laboratory-made solid-phase microextraction device**

LIU De-cang , HE Juan \* , GAO Hui-yun , LÜ Rui-he , CHENG Jie and LU Kui (School of Chemistry and Chemical Engineering , Henan University of Technology , Zhengzhou 450001) , Fenxi Shiyanshi , 2009 , 28 (2) : 57 ~ 60

**Abstract** : An acrylate-based polymer was prepared and applied as a new fiber coating for solid-phase microextraction (SPME) for five pesticide residues from water samples. The efficiency of new coating was investigated by using a laboratory-made SPME device and gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS). The device was inexpensive and prepared simply. The optimum conditions for obtaining extraction efficiency , such as adsorption time and temperature , the desorption parameters , ionic strength and the pH values were investigated. The correlation coefficients (r) for the linear dynamic range from 1 to 1000  $\mu\text{g/L}$  exceeded 0.99. The detection limits obtained were between 0.391 and 1.170  $\text{ng/L}$ . In comparison with commercial coating (PA) , the results showed that the complex coating had superior sorption capacity and the minimum detection limit lower than commercial coating (PA) with 2.96  $\text{ng/L}$  for five pesticides in water samples.

**Key words** : Solid phase microextraction ; Acrylate-based polymer ; Pesticide residues