

用于水中有机磷农药检测的离子迁移率谱仪预富集进样方法

程 浩 高晓光* 贾 建 李建平 何秀丽

(中国科学院电子学研究所传感技术国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要 建立了检测水中有机磷农药的离子迁移率谱仪预富集进样方法。预富集器由表面覆盖有吸附薄膜的微热板、聚四氟乙烯电路板和管座组成,具有操作简单,无需有机溶剂,自加热,热容小,功耗低等优点。以马拉硫磷检测为例,分析了富集器解吸升温速率和离子迁移率谱仪半透膜温度对检测结果的影响。采用高温短时脉冲加热和低温维持加热相结合的解吸方式,既可形成较高的进样浓度脉冲,又可减少进入漂移管的杂质,有利于提高离子迁移率谱仪检测灵敏度。实验表明:采用所述预富集及两阶段加热解吸进样方法,对水中马拉硫磷的检出限为 3.9 $\mu\text{g/L}$,达到了国家标准对水中有机磷检测的要求。

关键词 预富集器; 离子迁移率谱仪; 有机磷农药; 脉冲加热

1 引 言

有机磷农药是继有机氯农药后被广泛使用的一类杀虫剂,对环境具有破坏作用。中国环境优先监测有机污染物“黑名单”中列出的 10 种化学农药中含有 7 种有机磷农药^[1]。离子迁移率谱仪(Ion mobility spectrometer, IMS)因具有检测速度快、无需真空设备、操作方便等优点,被广泛用于化学战剂、有毒工业化学物质、毒品和爆炸物等的现场检测^[2-4]。水环境样品中有机磷农药残留多采用萃取分离富集,色谱或色谱-质谱方法检测^[5,6],分析流程较长。有机磷类物质具有较高的质子亲和力,也可利用 IMS 进行检测。为提高 IMS 对有机磷类物质检测的灵敏度,通常将固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME)与 IMS 联用^[6,10]。但 SPME 的热解吸装置热容量较大,升温缓慢,功耗较高,不利于现场快速检测。本研究基于 SPME 原理,研制了微热板型预富集器,研究了离子迁移率谱仪的预富集进样方法,分析了预富集器对样品解吸和进样过程的影响,并优化了预富集器的工作条件。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

IMS 装置为自制,采用⁶³Ni 作为离化源,正离子模式(氨掺杂剂),其结构参见文献[1]。预富集器采用单片机控制的加热电路加热,预设加热程序。离子迁移率谱由自制的信号采集装置采集并存储。

聚二甲基硅氧烷(PDMS, Sylgard 184, 道康宁公司); 甲醇(分析纯, 北京化学试剂公司); 马拉硫磷(纯度 98%, 天津华宇农药厂); 杀扑磷(纯度 40%, 石家庄三农化工有限公司)。农药样品用甲醇配成 1.0 g/L 储存溶液,使用前用去离子水稀释至指定浓度。

2.2 预富集器的制备

预富集器由表面覆盖有吸附薄膜的微热板、聚四氟乙烯管座和聚四氟乙烯印刷电路板(Printed circuit board, PCB)组成。微热板通过 PCB 板上的引线与加热电路相连。基于微机电系统技术的微热板尺寸 3.5 mm $\times$ 3.5 mm,其结构和热学性能见文献[2]。利用电胶台将配制好的 PDMS($w(\text{主剂}):w(\text{固化剂})=10:1$)旋涂至指定厚度,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 10 min 固化成膜,然后在无水乙醇中揭下并用稀释的 PDMS 粘于微热板上形成吸附薄膜。使用前在氮气保护下于 230 $^{\circ}\text{C}$ 老化 2 h。

2.3 采样及解吸过程

将预富集器浸于 0.1 mg/L 马拉硫磷溶液中,以 400 r/min 搅拌萃取 10 min,取出后用滤纸快速擦

干表面水分,置于如图 1 所示的解吸接口装置,在预富集器与 IMS 进样口之间形成体积较小的密闭解吸腔,加热后解吸的待测物通过 IMS 进样口的半透膜进入 IMS 装置并被检测。完成检测后将预富集器置于 220 ℃ 马弗炉中加热 5 min,以消除待测物的残留。

3 结果与讨论

3.1 半透膜温度对产物离子峰的影响

通过缠绕在 IMS 进样口部的加热丝和测温电阻控制调节半透膜温度。图 2 为 IMS 马拉硫磷离子相对峰高与半透膜温度的关系图,解吸温度为 200 ℃。由图 2 可知,随着半透膜温度升高,离子峰的峰高逐渐增大;当半透膜温度达到 185 ℃ 后,离子峰峰高随温度的上升而下降。半透膜温度为 225 ℃ 时,峰高下降到最大峰高的 2/3。随着半透膜温度的升高,IMS 产生最大响应的时间由 21 s 缩短至 9 s。由此可见,升高半透膜温度虽然有利于提高 IMS 响应速度,但温度高于 185 ℃ 后,不利于 IMS 灵敏度的提高。

半透膜为匀质有机膜,物质透过匀质膜的机理为溶解-扩散原理^[3],气体的渗透系数 $P = SD$,其中, S 为溶解度系数, D 为扩散系数。由于 S 和 D 随温度变化均符合 Arrhenius 公式^[4],故 P 可表示为:

$$P = S \cdot D = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)$$

(1)

其中, P_0 为常数, E_p 为气体透过有机膜的表现活化能, R 为气体常数, T 是热力学温度。

由式(1)可知,气体的渗透系数随温度的增大而增大。因此,提高半透膜的温度可以提高半透膜对被测物的透过率,即提高了 IMS 的响应速度。但与此同时,半透膜对杂质等的透过性也相应提高,较多的杂质进入漂移管会与被测物产生竞争效应,使被测物的离化效率降低。因此当半透膜温度较高时,产物离子峰峰高随半透膜温度的升高而降低。

3.2 微热板升温速率对解吸过程的影响

表 1 列出了解吸温度为 200 ℃ 时,不同的微热板升温速率对马拉硫磷离子峰的影响。其中离子峰高为检测过程中离子峰的最大值。由表 1 可见,当升温速率大于 3.6 ℃/s 时,随着升温速率的提高,离子峰的幅度也逐渐升高;当升温速率为 2.2~3.6 ℃/s 时,离子峰的幅度基本不随升温速率的变化而变化。在解吸温度相同的情况下,升温速率越快,达到解吸温度所需的时间越短,同一时刻进入 IMS 漂移管的待测物就多,形成 IMS 谱图的产物离子峰越高。当升温速率小于某一值时,吸附膜解吸的被测物总量成为影响 IMS 响应的主要因素。由于吸附的马拉硫磷总量一定,因此使得产物离子峰强度趋于稳定,不随解吸温升速率的变化而变化。与传统解吸管相比,采用 MEMS 工艺制备的微热板热容量显著减小,升温速率明显加快,因此可以显著提高检测系统的灵敏度。

表 1 微热板升温速率对产物离子峰的影响

Table 1 Effect of heating rate for microhotplate on production ion peak

升温速率 Heating rate(℃/s)	2.2	2.6	3	3.6	4.5	6	9	18	36
产物离子峰高 Peak intensity(V)	0.945	0.990	0.985	0.975	1.110	1.205	1.310	1.395	1.480
误差 Error	0.125	0.120	0.135	0.125	0.140	0.125	0.210	0.195	0.130

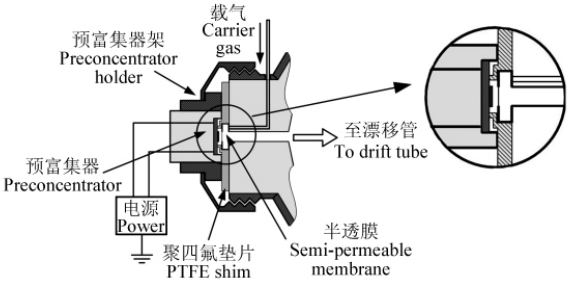


图 1 预富集器-IMS 接口装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of preconcentrator-ion mobility spectrometer(IMS) interface

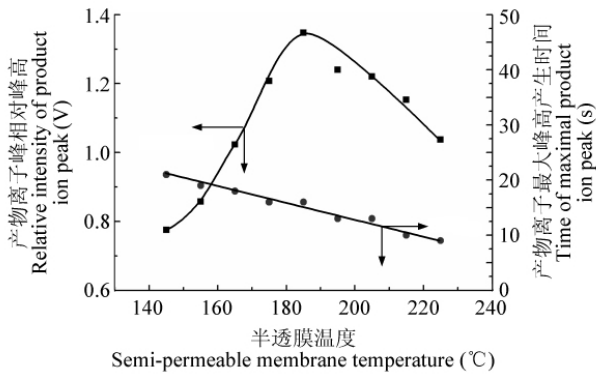


图 2 半透膜温度对产物离子峰的影响
Fig.2 Relationship between the temperature of semi-permeable membrane and the production ion peak

3.3 解吸温度对解吸过程的影响

在热解吸过程中,温度升高使被测物的分配系数变小,使其从吸附膜解吸出来。解吸温度越高,被测物在吸附膜中的扩散系数越大,从膜内向表面扩散的时间越短,越容易形成较高的浓度脉冲。但较高的温度会加速待测物的分解,长时间高温加热也会使 PDMS 产生流失,干扰检测分析,缩短预富集器的使用寿命。另外,由于热传导,半透膜温度会随着预富集器加热时间增加而升高。当高于 185 ℃ 时会导致 IMS 对被测物响应的减小。采用折衷方案,在解吸过程中采用两阶段加热,在开始时,对微热板施加较高的加热脉冲,使其快速达到较高解吸温度;然后采用较低功率持续对微热板加热。图 3 为不同加热脉冲幅度对产物离子峰高的影响,加热脉冲宽度分别为 5 和 10 s,脉冲加热后温度维持在 200 ℃。当加热温度为 220 和 240 ℃ 时,脉宽 10 s 比 5 s 更有利于进样;而当加热温度为 260 和 280 ℃ 时,5 s 的脉宽则会产生较高的产物离子峰。其原因是当加热温度较低(220 和 240 ℃)时,较宽的加热脉冲可以将更多的被测物解吸出来;当温度较高时(260 和 280 ℃),加热脉冲变宽会加速被测物的分解,同时增加半透膜对杂质的透过性,降低被测物的离化效率。

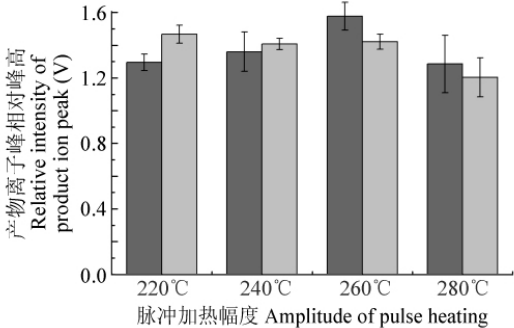


图 3 加热脉冲对产物离子峰的影响
Fig. 3 Effect of pulse heating on response of IMS
■: 5 s; □: 10 s.

图 4 为采用两阶段加热法和 200 ℃ 恒温加热法对 0.1 mg/L 马拉硫磷溶液的 IMS 响应对比图。当采用两阶段加热解吸时,产物离子峰上升速度较快,其产生最大产物离子峰的时间约 6 s,幅值约 1.55 V。而采用恒温加热解吸时,产物离子峰逐渐上升,15 s 达到最大值 1.3 V。采用两阶段加热解吸使 IMS 响应时间加快,响应幅度提高,有利于提高系统的检测灵敏度。

3.4 检测系统的线性范围与检出限

将马拉硫磷的储存溶液逐级稀释为 0.15, 0.1, 0.05, 0.03, 0.01 和 0.005 mg/L,萃取 10 min,采用两阶段加热解吸后检测。马拉硫磷浓度与 IMS 的响应呈线性关系($R^2 = 0.9957$),线性范围为 5 ~ 150 μg/L。基于 3 倍噪声标准偏差得检出限为 3.9 μg/L,满足国家标准对环境水中马拉硫磷的检测要求 [5]。

3.5 有机磷农药混合物的检测

采用本方法对 0.1 mg/L 马拉硫磷和 0.1 mg/L 杀扑磷的混合溶液进行检测,离子迁移率谱如图 5 所示。由图 5 可见,根据被测物迁移率,可实现混合物中各成分的分离检测。

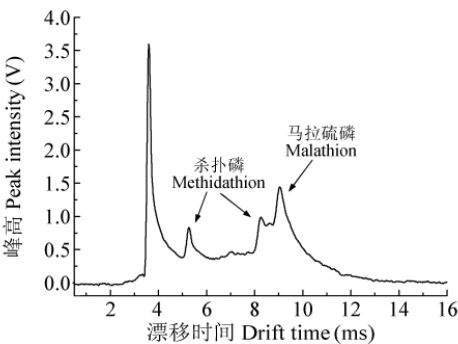
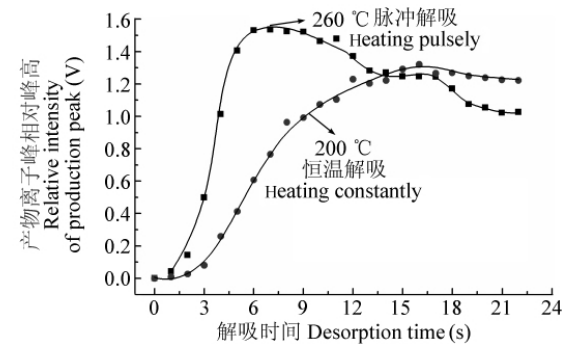


图 4 两种热解吸方法的 IMS 响应对比
Fig. 4 IMS responses for the two kinds of desorption modes

图 5 马拉硫磷和杀扑磷混合溶液离子迁移率谱
Fig. 5 Ion mobility spectrum of a mixture of malathion and methidathion

对敌敌畏、杀扑磷、毒死蜱、对硫磷和辛硫磷等有机磷农药及其混合物进行了实验,大多数有机磷农药的分配系数较大,均可被预富集器富集,由于每种农药对应的约化迁移率不同,故可通过 IMS 分辨。少部分有机磷农药,如乙酰甲胺磷、敌百虫等农药,因分配系数较小,不能被预富集器富集,可通过 IMS

直接检测。本方法中预富集器具有操作简单、无需有机溶剂、自加热、热容小、功耗低等优点,在解吸过程中可以实现快速升温 and 降温。对水中马拉硫磷的检出限为 $3.9 \mu\text{g/L}$,达到了国家标准的要求。

References

- 1 JIANG Xi-Liu(江希流). *Environ. Sci. Prog.* (环境科学进展), **1993**, 6(1): 1~15
- 2 Borsdorf H, Eiceman G A. *App. Spectrosc. Rev.*, **2006**, 41(4): 323~375
- 3 Ewing R G, Atkinson D A, Eiceman G A, Ewing G J. *Talanta*, **2001**, 54(3): 515~529
- 4 GUO Hui-Yong(郭会勇), HE Xiu-Li(何秀丽), JIA Jian(贾建), GAO Xiao-Guang(高晓光). LI Jian-Ping(李建平). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(11): 1597~1600
- 5 Li F, Xie Z, Schmidt H, Sielemann S, Baumbach J I. *Spectrochim. Acta Part B*, **2002**, 57(10): 1563~1574
- 6 Alizadeh N, Mohammadi A, Tabrizchi M. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1183(1-2): 21~28
- 7 XIE Hong-Xue(谢洪学), HE Li-Jun(何丽君), WU Yan(伍艳), LU Kui(卢奎), SI Xue-Zhi(司学芝). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(2): 187~190
- 8 XU Peng-Xiang(许鹏翔), YUAN Dong-Xing(袁东星), DENG Yong-Zhi(邓永智), LI Quan-Long(李权龙). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2002**, 30(3): 321~323
- 9 Rearden P, Harrington P B. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 545(1): 13~20
- 10 Perr J M, Furton K G, Almirall J R. *J. Sep. Sci.*, **2005**, 28(2): 177~183
- 11 JIA Jian(贾建), GUO Hui-Yong(郭会勇), GAO Xiao-Guang(高晓光), HE Xiu-Li(何秀丽), LI Jian-Ping(李建平). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(12): 1783~1786
- 12 GUO Hui-Yong(郭会勇), GAO Xiao-Guang(高晓光), HE Xiu-Li(何秀丽), JIA Jian(贾建), LI Jian-Ping(李建平). *Nanotechnol. Precis. Eng.* (纳米技术与精密工程), **2006**, 6(4): 136~140
- 13 SHI Jun(时钧), YUAN Quan(袁权), GAO Cong-Jie(高从堉). *Film Technology Handbook* (膜技术手册). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), **2001**: 522~526
- 14 LI Yue-Sheng(李悦生), DING Meng-Xian(丁孟贤), XU Ji-Ping(徐纪平). *Acta Polym. Sinica* (高分子学报), **1994**, (3): 335~341
- 15 GB 5749-2006 *Standards for Drinking Water Quality* (生活饮用水卫生标准). Beijing(北京): Standards Press of China (中国标准出版社), **2007**

Preconcentration and Introduction Method of Organophosphorus Pesticides in Water for Ion Mobility Spectrometer

CHENG Hao, GAO Xiao-Guang*, JIA Jian, LI Jian-Ping, HE Xiu-Li

(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract A method of sample preconcentration and introduction for an ion mobility spectrometer (IMS) was proposed for the detection of organophosphorus pesticides (OPPs) in water. The preconcentrator was composed of a microhotplate coated with an absorption film, a polytetrafluoroethylene (PTFE) printed circuit board (PCB) and a PTFE cylinder. It has the advantages of easy-operation, solvent-less, self-heating, low thermal capacity and low energy cost. The effects of the heating rate for absorption film and the semi-permeable membrane temperature on the response of IMS were analyzed for an example of the detection of malathion, a two-stage desorption mode was adopted, in which the absorption film was first heated pulsely to a high temperature and then held at a low temperature. With the desorption mode, the sensitivity of IMS was improved due to the high sample concentration pulse and the low semi-permeable membrane temperature which leads to less impurity into the drift tube. Using the method, the detection limit for the malathion in water is $3.9 \mu\text{g/L}$, which meets the requirements of the national standards.

Keywords Preconcentrator, Ion mobility spectrometer, Organophosphorus pesticide, Pulse heating

(Received 30 April 2010; accepted 15 June 2010)