超声萃取高效液相色谱法测定水体中丙溴磷残留量

范小振1,赫媛洁1,孙阳阳2

(1. 沧州师范学院 化学与化工系,河北 沧州 061001;

2. 沧州正能环境监测技术服务有限公司,河北 沧州 061001)

摘 要:利用超声萃取技术与高效液相色谱法结合,测定环境水体中丙溴磷的残留量.实验探究了流动相的选择与配比以及萃取剂的选择,采用乙腈:水作为流动相,配比为 80:20(v:v),流速为 1.0 mL·min⁻¹,Venusil C_{18} Plus(4.6 mm×250 mm,5 μ m)色谱柱,正已烷为萃取剂,检测波长为 244 nm 的条件下进行分析测定.实验结果表明:丙溴磷标准溶液的浓度在 6.00~30.00 μ g/mL 范围内与峰面积有良好的线性关系,线性相关系数为 0.998 2,相对标准偏差(RSD)为 1.13%,检出限为 0.36 ng/mL. 该方法操作简单、灵敏度高、溶剂用量少,适用于水环境中农药残留的检测.

关键词:超声萃取;农药残留;高效液相色谱;水体;丙溴磷

中图分类号:TQ450.2+6

文献标识码:A

文章编号:2095-2910(2022)01-0001-04

丙溴磷是最常用的有机磷农药之一,化学名称是 O-乙基-O-(2 氯-4-溴苯基)-S-丙基硫代磷酸酯,有特殊的大蒜气味,其纯品是淡黄色油状透明液体. 丙溴磷是一种分子内含有正丙硫基的硫代磷酸酯类杀虫剂,作用效果明显、吸附力强,常用于防治棉花、蔬菜等作物的害虫,且杀虫效果较好,是目前使用较多的一类农药[1-3]. 丙溴磷的长期使用,会残留在水环境中,造成水环境污染. 因此,有必要建立水体丙溴磷残留量检测方法.

丙溴磷检测不断有新的方法涌现^[47],但由于色谱法操作简单,灵敏度高,普及性好,因此气相色谱法^[8-12]和液相色谱法^[13-15]仍然是丙溴磷最常用的检测方法.本文建立了一种超声萃取高效液相色谱法来测定环境水体中丙溴磷的残留量的方法,并对该方法的准确度、精密度和检出限进行了研究,得到了满意的结果,可用于环境水体中丙溴磷的快速定量分析.

1 实验部分

1.1 试剂

丙溴磷标样(已知含量≥92.6%);甲醇(色谱纯);乙腈(色谱纯);超纯水;正己烷(分析纯);二氯甲烷(分析纯);石油醚(分析纯).

1.2 仪器

Eclassical W3200 高效液相色谱仪(大连依利特有限公司); UV-2600 紫外可见分光光度计(岛津); FA2004N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司); KQ2200 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); HHSH-2B 电热恒温水浴锅(上海博迅实验有限公司).

1.3 色谱条件

色谱柱:Venusil C18 Plus(4.6 mm×250 mm,5 μ m);流动相:乙腈-水(体积比80:20);流量:1.0 mL·min⁻¹;柱温:室温;检测波长:244 nm;进样体积:10 μ L;保留时间:4.5 min.

1.4 测定步骤

1.4.1 标准储备液的配制

准确称量 0.16 g(精确至 0.000 2 g)丙溴磷标样置于烧杯中,少量甲醇溶解并转移到 25mL 容量瓶中,

收稿日期:2021-11-14

作者简介: 范小振(1966-), 男, 河北肃宁人, 沧州师范学院化学与化工系教授, 理学硕士, 研究方向: 环境监测、农药检测.

甲醇准确定容至刻度线,摇匀,作为丙溴磷标准储备液待用.

1.4.2 水样中丙溴磷的提取

准确量取含丙溴磷的水样 10.00 mL 于 50 mL 离心管中,加入 20.00 mL 正己烷. 超声振荡 15 min,静置冷却,取 5.00 mL 上层有机相于 50 mL 烧杯中,置于电热恒温水浴锅中加热,蒸发近干,甲醇溶解并准确定容至 1 mL,过 0.45 μ m 的滤膜,待测.

1.4.3 测定

在检测波长 244 nm, 乙腈: 水作为流动相, 配比为 80 : 20(v:v)条件下, 待仪器基线稳定后分别进 10 uL 丙溴磷标样和提取的水样, 得到丙溴磷标样溶液(如图 1)和试样溶液(如图 2)的高效液相色谱图.

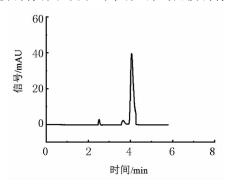


图 1 标样溶液色谱图

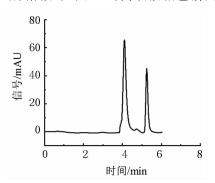


图 2 试样溶液色谱图

1.4.4 计算

依据标准曲线采用外标法可以得到水样中丙溴磷的浓度,进一步可以计算出水样中丙溴磷的残留量,其 计算公式如下所示:

$$X = \frac{CV_2}{5V_1}$$

式中:X一水样中丙溴磷的残留量,单位 μ g • mL^{-1} ;C一水样中丙溴磷的浓度,单位 μ g • mL^{-1} ; V_1 一量取水样的体积,单位 mL; V_2 一加入萃取剂的体积,单位 mL.

2 结果及讨论

2.1 检测波长的选择

配制一定浓度的丙溴磷标准溶液,采用紫外可见分光光度计在200~400 nm 波长范围内对丙溴磷标准溶液进行扫描,得到丙溴磷的紫外光谱图(如图 3). 由图可知丙溴磷的最大吸收波长为244 nm,因此选择244 nm 为丙溴磷的最佳检测波长.

2.2 流动相及配比的选择

优先选择甲醇和水为流动相,实验结果表明:以甲醇-水为流动相时,丙溴磷标准溶液峰形不对称,出现拖尾现象,且在试样中杂质峰和丙溴磷峰不能很好分离;采用甲醇和 0.8%冰乙酸水溶液为流动相,分

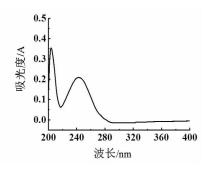


图 3 丙溴磷紫外吸收曲线

离效果仍无改善;以乙腈和水作为流动相,当流动相为乙腈:水=80:20(v:v)时峰形比较尖锐,保留时间比较短,且试样中目标峰与杂质峰也得到很好的分离.因此,选择乙腈:水为流动相,配比80:20(v:v).

2.3 线性相关性测定

• 2 •

量取 $100~\mu$ L 丙溴磷标准储备液,用甲醇定容至 1mL,摇匀振荡,作为丙溴磷标准使用液. 分别取丙溴磷标准使用液 $10~\mu$ L, $20~\mu$ L, $30~\mu$ L, $40~\mu$ L, $50~\mu$ L,用甲醇定容至 $1~\mu$ L,摇匀,配制成丙溴磷系列标准溶液待测. 在检测波长为 $244~\mu$ L,流动相为乙腈-水(体积比 80:20)的色谱条件下,分别进样 $10~\mu$ L 丙溴磷系列标准溶液进行测定,得到丙溴磷峰面积和峰高值. 以丙溴磷标准溶液浓度 $C(\mu g \cdot m L - 1)$ 为横坐标,相应峰面积 $A(mAU \cdot s)$ 为纵坐标,绘制标准曲线(如图 4),得到峰面积与浓度的线性方程为:A=25.26C+14.40,相关系数为 r=0.9982;以丙溴磷标准溶液浓度 $C(\mu g \cdot m L^{-1})$ 为横坐标,相应峰高 H(mAU) 为纵坐标,绘制标准

曲线(如图 5),得到峰高与浓度的线性方程为:H=0.27C+1.19,相关系数为 r=0.999 5.实验结果表明:浓度在 $6.00\sim30.00~\mu g \cdot mL^{-1}$ 之间丙溴磷标准溶液的浓度与峰面积(峰高)之间呈现良好的线性关系.

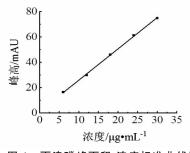


图 4 丙溴磷峰面积-浓度标准曲线图

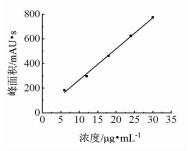


图 5 丙溴磷峰高-浓度标准曲线图

2.4 萃取剂的选择

准确量取 0.90 mL 丙溴磷标准溶液于 100 mL 容量瓶中,作为模拟水样储备液待用,移液管准确量取 1 mL 水样储备液于离心管中,加入 20.00 mL 正己烷作萃取剂,超声震荡 15 min,取 5.00 mL 上层有机相溶液,蒸发浓缩,定容至 1 mL,计算所得萃取率为 92.55%. 同样的方法将萃取剂换为二氯甲烷和石油醚,萃取率分别为 59.16%和 33.73%(如表 1). 结果表明:当萃取剂为正己烷时萃取效果良好,故本实验采取正己烷作为萃取剂.

萃取剂 萃取率/% 加入量/μg 萃取量/µg 正己烷 54.00 49.98 92.55 二氯甲烷 54.00 31.95 59.16 石油醚 54.00 18.21 33.73

表 1 丙溴磷萃取率实验结果

2.5 精密度的测定

在检测波长 244 nm,流动相为乙腈-水(体积比 80:20)的色谱条件下,待仪器基线稳定后分别进 10 μ L 丙溴磷水样提取液,对其连续测定六次,分别计算丙溴磷的含量、平均值、标准偏差和相对标准偏差(如表 2).结果表明,该方法的相对标准偏差为 1.13%,具有良好的精密度.

编号	含量/µg•mL-1	平均值/μg·mL ⁻¹	标准偏差	相对标准偏差/%	
1	9.70				
2	9.80				
3	9.83	0.77	0.11	1, 13	
4	9.64	9.77			
5	9.94				
6	9.70				

表 2 丙溴磷精密度测定结果

水样提取液中丙溴磷的浓度为 9.77 μ g • mL⁻¹,根据上述计算公式,可以计算出丙溴磷的残留量为 3.91 μ g • mL⁻¹.

2.6 准确度测定

分别取已知丙溴磷含量的水样于四支离心管中,依次加入 $20~\mu$ L, $40~\mu$ L, $60~\mu$ L, $80~\mu$ L 的丙溴磷标准溶液,经超声震荡、蒸发浓缩等步骤,定容至 1~mL,结果表明:丙溴磷的回收率在 $95.21\%\sim102.33\%$ 之间,平均回收率为 97.96%,如表 3~m示.符合农药残留分析要求.

表 3 丙溴磷准确度测定结果

编号	样品质量/μg	加标量/μg	理论质量/μg	实测质量/μg	回收量/μg	回收率/%	平均回收率/%
1	39.06	12	51.06	51.34	12.28	102.33	97.96
2		24	63.06	62.28	23.22	96.75	
3		36	66.06	74.18	35.12	97.56	97.90
4		48	69.06	84.76	45.70	95.21	

2.7 检出限测定

在上述测定色谱条件下,仪器基线噪声信号为 0.000~3~mAU,根据峰高标准曲线斜率即分析方法的灵敏度为 $0.27~\text{mAU} \cdot \text{mL} \cdot \mu \text{g}^{-1}$,检出限的计算公式为:

$$D = \frac{3N}{S}$$

式中:D—检出限,单位 mL^{-1} ;N—噪声信号,单位 mAU;S—方法灵敏度,单位 $mAU \cdot mL \cdot \mu g^{-1}$. 由此得出,丙溴磷的检出限为 $0.36 \text{ ng} \cdot mL^{-1}$

3 结论

本实验利用超声萃取的前处理方法结合高效液相色谱法来测定水体中丙溴磷的农药残留.通过对实验最佳条件的探究,选取正己烷作萃取剂,以乙腈-水为流动相(体积比为 80 : 20). 在波长为 244 nm,流速为 1.0 mL·min⁻¹条件下进行测定,平均回收率为 97.96%,相对标准偏差为 1.13%,检出限为 0.36 ng·mL⁻¹. 该方法选择性好,检测迅速,操作简单,具有高效、高灵敏度等特点,并且所得数据准确度、精密度和检出限都比较好,能够方便快捷地检测农药在各个领域上的残留,满足环境监测的基本要求.

参考文献:

- [1] 刘毅,陶玉珍,王筏芬,等. 丙溴磷的毒理学研究[J]. 农药,1996,35(5):32.
- [2] 方舒. 丙溴磷对小鼠胚胎的毒性研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2009.
- [3] FRENICH A G, VIDAL J L M, FRIAS M M, et al. Determination of organochlorine pesticides by GC-ECD and GC-MS-MS techniques including an evaluation of the uncertainty associated with the results[J]. Chromatographia, 2003, 57(3-4): 213-220.
- [4] 王丽,叶华,桑宏庆,等.基于核酸适配体的荧光法检测水胺硫磷和丙溴磷[J].分析化学,2016,44(5):799-803.
- [5] 王兆芹,张富生,邓家军,等.基于单克隆抗体的胶体金免疫层析法快速检测丙溴磷[J].河南农业科学,2020,49(12):77-82.
- [6] 胡超琼,王力均,陶璇,等. 有机磷农药适配体-磁分离荧光检测方法的建立及应用[J]. 食品科学,2022,(4):264-269.
- [7] 林长青,张纯淳,李钟瑜,等.加速溶剂萃取-气相色谱-负化学离子化质谱法测定土壤中有机磷农药[J].中国环境监测, 2014,30(1):154-158.
- [8] 李杨梅,杨敏,谭伟,等.多壁碳纳米管固相萃取-气相色谱法检测蔬菜中毒死蜱、丙溴磷和三唑磷农药残留[J].食品工业科技,2014,35(19);316-320.
- [9] 董融融,林丽云,李琪,等. 磁固相萃取-气相色谱法检测黄瓜中丙溴磷[J]. 热带作物学报,2021,42(8):2387-2396.
- [10] 韦菲,吴常智,龙秋均,等.5种高检出农药在柑橘中残留的气相色谱分析方法研究[J].安徽农业科学,2020,48(17): 210-212.
- [11] 张改玲,白金芳,韩红斐,等. 丙溴磷在苹果和土壤中的残留研究[J]. 应用化工,2017,46(10);2057-2060.
- [12] 韩曦莹. 气相色谱法测定陈皮中丙溴磷的残留量[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(10):3301-3305.
- [13] 范小振,林建楠,张翠华. 25%丙溴磷·灭多威乳油的高效液相色谱分析[J]. 农药,2016,55(8):572-574.
- [14] 郑远利,马莉莉,吴晓波,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中3种有机磷农药残留[J]. 理化检验-化学分册,2017,53 (3):355-358.
- [15] 马先发. 固相萃取-液相色谱法测定水中毒死蜱等三种有机磷农药残留[J]. 安徽化工,2019,45(3):117-119.

(下转第98页)

Evaluation of Anaerobic Ability of Short Track Speed Skaters by Blood Lactic Acid

WEI Ya-ru, LIU Yan-yan, ZHOU Tong-xi, GAO Xing

(School of Sports and Human Science, Harbin Institute of Physical Education, Harbin,

Heilongjiang 150008, China)

Abstract: This paper analyzes the anaerobic ability of athletes at different sports levels in short track speed skating, so as to provide theoretical and practical basis for the physical function evaluation, sports training and scientific selection of short track speed skating athletes. The anaerobic power was measured by 30 s Wingate experiment, and the blood lactic acid at different time points after 30 s Wingate experiment was measured by portable blood lactic acid analyzer. The results showed that the maximum and average power of 30 s Wingate anaerobic power of first grade short track speed skaters were significantly better than those of second grade athletes (P < 0.05); After 30 s Wingate anaerobic test, the peak level of blood lactate in first grade athletes of short track speed skating was significantly higher than that of in second grade athletes ($P \le 0.05$); Blood lactic acid has a high correlation with the main evaluation indexes of 30 s Wingate anaerobic power test, which can be used as an auxiliary evaluation index for 30 s Wingate to test the anaerobic ability of short track speed skaters. Due to the high similarity in kinematic and biological characteristics between 30 s Wingate and short track speed skating, it is feasible and effective to evaluate the anaerobic metabolism ability of short track speed skaters through 30 s Wingate experiment and the characteristics of blood lactic acid after the experiment. Reliable evaluation index for anaerobic metabolism ability of short track speed skaters is important for making training plans in line with the characteristics of the sport.

Key words: speed skaters; anaerobic work; blood lactic acid

[责任编辑:张春华]

(上接第4页)

Determination of Profenophos in Water Body by Ultrasonic Extraction and High Performance Liquid Chromatography

FAN Xiao-zhen¹, HE Yuan-jie¹, SUN Yang-yang²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou, Hebei 061001, China; 2. Cangzhou Zhengneng Environmental Monitoring Technology Service Co., Ltd., Cangzhou, Hebei 061001, China)

Abstract: The residues of Profenophos in environmental water were determined by ultrasonic extraction and high performance liquid chromatography. The experiment explored the selection of mobile phase and extractant. In the experiment, acetonitrile and water was used as the mobile phase with a ratio of 80: 20 (v : v) at flow rate of 1.0 mL • min⁻¹, the sample extracted by n-hexane was determined with a Venusil C_{18} Plus (4.6 mm×250 mm, 5 μ m) column and 244 nm detection wavelength. The test results show that the concentration of the standard solution of Profenophos presents a good linear relationship with the peak area in the range of 6.00~30.00 μ g/mL at correlation coefficient of 0.998 2, the relative standard deviation (RSD) is 1.13%, and the detection limit is 0.36 ng/mL. The method is simple, sensitive with less solvent. It is suitable for pesticide residue detection in water environment.

Key words: ultrasonic extraction; pesticide residues; high performance liquid chromatography; water body; Profenophos

[责任编辑:张春华]