

毛细管胶束电动色谱法检测4种有机磷农药

王文雷¹ 赵明辉² 袁伟栋¹

(1. 山东省环境监测中心站,济南 250013; 2. 山东大学化学与化工学院,济南 250100)

摘要 用毛细管胶束电动色谱电化学检测的方法对对氧磷、甲基对硫磷、乙基对硫磷、扑灭松等4种常见有机磷农药进行分离检测。使用30 cm×20 μm i. d.的石英毛细管,当分离电压为12 kV,工作电极电势为-0.6 V,在pH值为5.0的20 mmol/L乙酸-乙酸钠缓冲液与20 mmol/L十二烷基硫酸钠溶液中,对氧磷、甲基对硫磷、乙基对硫磷、扑灭松4种组分在11 min内得到基线分离,检出限分别为0.086、0.64、0.67、3.4 pg。将该方法用于地表水样品的检测,加标回收率为94%~102%。

关键词 毛细管胶束电动色谱 电化学检测 有机磷农药

目前有机磷类农药是我国使用量最大的农药,有机磷类农药对胆碱酯酶有强抑制性,对人体有较大的毒性,同时有些有机磷农药在环境中还有一定残留期,因此对其进行检测具有重要的意义。目前测定有机磷农药的方法主要是气相色谱-火焰光度法^[1],该方法需要用有机溶剂对样品进行萃取,前处理较繁琐,同时多次萃取容易造成样品溶液中的农药损失,而毛细管电泳技术^[2]则可以避免上述不足,同时石英毛细管柱具有成本较低、不易受污染的特点。目前用毛细管电泳技术(用紫外检测器、激光诱导荧光检测器)测定农药已有不少报道^[3],紫外检测器灵敏度较低,激光诱导荧光检测器价格昂贵,同时大多数物质没有荧光信号,需要对其进行衍生荧光试剂。用毛细管电泳电化学检测的方法同时对4种有机磷农药(对氧磷、甲基对硫磷、乙基对硫磷、扑灭松)进行测定目前国内尚无报道。

笔者利用毛细管电泳高效的分离性能和碳纤维微盘电极对4种有机磷农药有良好的选择性,采用柱端安培电化学检测的模式对4种物质进行了分离检测,其检出限较气相色谱法(10^{-9} g)低3~4个数量级。并将此方法用于河水样品中有机磷农药的检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电化学分析仪:CHI802a,附带电化学工作站CHI802a,美国CHI公司;

法拉第电化学屏蔽检测盒:制作及操作方法同文献[4],内置三电极电解池[工作电极:直径为50 μm的碳纤维微盘电极;对电极:铂丝;参比电极:甘汞电极(SCE)];

高压电源:9323-HVPS,北京新技术应用研究

所;

弹性石英毛细管:30 cm×20 μm i. d.,河北永年光导纤维厂;

对氧磷、甲基对硫磷、乙基对硫磷、扑灭松:均为色谱纯;

乙酸、乙酸钠、氢氧化钠、十二烷基硫酸钠(SDS):均为分析纯;

乙酸储备溶液:0.2 mol/L。准确称取6.0050 g冰乙酸于50 mL烧杯中,加蒸馏水稀释定容至500 mL容量瓶中;

乙酸钠储备溶液:0.2 mol/L。准确称取5.4436 g乙酸钠(NaAc·3H₂O)于50 mL烧杯中,加蒸馏水稀释定容至200 mL容量瓶中;

6 mmol/L乙酸-14 mmol/L乙酸钠缓冲溶液:pH=5.0。取15 mL的乙酸储备溶液和35 mL的乙酸钠储备溶液于500 mL容量瓶中,加蒸馏水稀释定容至标线;

电泳缓冲液:准确称取2.7238 g SDS于500 mL配制好的pH值为5.0的6 mmol/L乙酸-14 mmol/L乙酸钠缓冲溶液中,搅拌溶解;

有机磷标准储备液:0.1 mol/L。分别准确称取1.3761 g对氧磷、1.3181 g甲基对硫磷、1.4564 g乙基对硫磷、1.3857 g扑灭松于50 mL烧杯中,然后用电泳缓冲液稀释定容至标线;

有机磷标准系列溶液:取一定量上述有机磷标准储备液,用电泳缓冲液稀释至所需浓度,摇匀后备用。

1.2 电泳分离检测条件

电泳缓冲液:乙酸-乙酸钠缓冲液(pH值为

5.0, Ac^- 离子浓度为 20 mmol/L, SDS 浓度为 20 mmol/L; 分离电压: 12 kV; 工作电极检测电势: -0.6 V (vs. SCE)。

1.3 实验方法

(1) 毛细管内壁前处理。电泳分离前分别用 0.1 mol/L NaOH 溶液、蒸馏水、电泳缓冲液清洗毛细管内壁各 20、5、10 min。(2) 电迁移进样。将毛细管进样端和高压电源正极同时插入标准系列溶液中, 调节高压电源为 5 kV, 进样 10 s。(3) 电泳分离检测。进样完毕将毛细管进样端和高压正极同时插入电泳缓冲液中, 调节高压电源为 12 kV, 运行电化学工作站, 记录电泳图。(4) 河水样品测定。将某河水样品用孔径为 0.45 μm 乙酸纤维滤膜过滤。取 1000 mL 已过滤的水样, 加入 3.603 2 g 冰乙酸、19.052 7 g 乙酸钠、2.179 1 g SDS, 混匀, 取 1 mL 处理好的水样于 1 mL 离心管中, 运行电化学工作站, 并记录电泳图。

2 结果与讨论

2.1 分离方式及缓冲体系

有机磷农药大部分为中性分子且难溶于水, 用毛细管自由区带电泳的模式很难对对氧磷、甲基对硫磷、乙基对硫磷、扑灭松 4 种有机磷农药进行分离。在缓冲液中加入阴离子表面活性剂 SDS, 使缓冲溶液成胶束状, 有机磷农药在胶束增溶作用下溶解在缓冲液中, 利用中性化合物在水相和胶束相之间分配系数不同的原理^[5], 用毛细管电泳胶束电动色谱的模式对这 4 种物质进行分离。对磷酸 - SDS 缓冲体系、硼砂 - SDS 缓冲体系及乙酸 - SDS 缓冲体系进行了试验, 试验结果表明, 乙酸 - SDS 缓冲体系的检测信号大, 分离度较好, 分离时间较短。

2.2 SDS 溶液的浓度

在 10 ~ 40 mmol/L SDS 浓度范围内对 4 种有机磷农药的分离效果进行了分析, 当 SDS 溶液的浓度为 10 mmol/L 时, 对氧磷和甲基对硫磷不能分离。随着 SDS 溶液浓度的增大, 各组分的迁移时间(t_m) 延长, 但增大的幅度不一致, 当 SDS 溶液的浓度为 20 mmol/L 时分离效果较好, 分离时间较短, 且峰形较好, 因此选择 20 mmol/L 的 SDS 溶液。

2.3 缓冲溶液的 pH 值

当缓冲溶液的 pH 值为 5.0 ~ 7.0 时, 4 种组分均能完全分离, 但随 pH 值增大, 迁移时间略有增加, 所以选择 pH 值为 5.0, 此时各组分迁移时间较短。

2.4 缓冲溶液的浓度

保持乙酸和乙酸钠的比例不变, 随着缓冲溶液浓度的增加, 迁移时间增加, 考虑到分离时间和缓冲容量, 选择 20 mmol/L 的乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液。

2.5 电极检测电势的影响

4 种有机磷农药的分子结构有共同的特征: 苯环上氧基的对位都有硝基基团, 该基团可以在碳电极上被还原为胺基^[6], 因此碳电极对这 4 种组分有良好的选择性, 它可以同时检测到这 4 种组分并不受其它物质的干扰, 同时还原电流的大小与电极所加还原电势大小有关系。研究了不同电势(E_d) 与所得峰电流(i_p) 的关系, 在 $-0.2 \sim 0 \text{ V}$ 的检测范围内, 4 种组分在碳纤维微盘电极上几乎没有响应, 随着 E_d 的降低, 有峰电流出现并且在 $-0.6 \sim -0.2 \text{ V}$ 范围内 i_p 随 E_d 变负逐渐增大, E_d 继续变负, 仅有对氧磷的峰电流明显增大, 其余 3 种物质的峰电流大小变化不大, 但基线噪音明显增大, 综合考虑, 选择 -0.6 V (vs. SCE) 作为工作电极的电势, 此时检测灵敏度较高, 且基线噪音小, 电泳峰形较好。

2.6 分离电压

在选定的分离条件下, 在 6 ~ 21 kV 范围内以 3 kV 的增幅考察电压对分离的影响, 随着电压的升高, 保留时间降低, 但电压达到 15 kV 后, 基线电流噪音明显增大, 同时电泳所产生的焦耳热使实验结果重现性变差, 当电压升到 21 kV 后, 峰部分重叠, 综合考虑, 选择 12 kV 作为分离电压(场强为 400 V/cm)。

2.7 4 种有机磷组分混合物的电泳分离图

在选定的最佳分离检测条件下, 4 种组分混合物的电泳分离谱图如图 1 所示, 混合物的出峰顺序依次为: 对氧磷、甲基对硫磷、扑灭松、乙基对硫磷, 这与液相色谱法分离 4 种物质的迁移顺序一致^[7]。

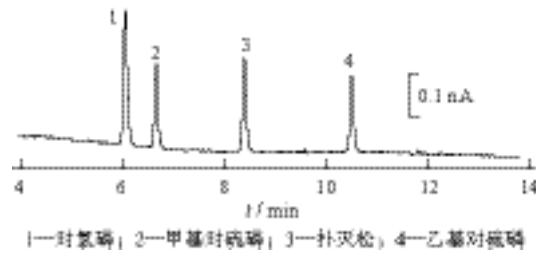


图 1 标准样品电泳图

2.8 标准工作曲线

取有机磷标准系列溶液进行测定, 以标准溶液的峰电流(pA) 对其浓度(mol/L) 进行线性回归, 以 3 倍信噪比计算检出限, 线性方程及检出限见表 1。

表1 4种有机磷组分的线性方程及检出限

组分	线性范围/mol·L ⁻¹	回归方程	相关系数	检出限/pg
对氧磷	5.00×10 ⁻⁷ ~5.00×10 ⁻³	$Y=7.96 \times 10^6 X - 1.6$	0.9997	0.086
甲基对硫磷	2.00×10 ⁻⁶ ~5.00×10 ⁻³	$Y=5.97 \times 10^6 X + 0.3$	0.9992	0.644
扑灭松	2.00×10 ⁻⁶ ~5.00×10 ⁻³	$Y=4.21 \times 10^6 X + 1.1$	0.9983	0.670
乙基对硫磷	1.00×10 ⁻⁵ ~1.00×10 ⁻²	$Y=1.68 \times 10^6 X + 0.9$	0.9988	3.40

2.9 样品测定

在测定河水样品之前,分别加入一定量的乙酸、乙酸钠和SDS,这样所得到的电泳图就避免了由于样品区带与运行缓冲液存在离子浓度的差异而出现电泳负峰。按实验条件测定河水样品,得到典型电泳图如图2所示,由图2可以看出,在6.02 min 出现一个明显的电泳峰,迁移时间与对氧磷标准溶液电泳峰的迁移时间一致,因此可以判定此峰为河水样品中对氧磷的峰,由对氧磷标准曲线求得其浓度为 9.18×10^{-7} mol/L。由于仪器和电极的固有噪音约有2 pA,因此可以认为河水样品中没有其余3种有机磷农药或者含量很低(在检出限以下)。向河水样品中添加标准溶液后的电泳图见图3,回收率和测定结果的相对标准偏差见表2。

表2 回收率和精密度试验结果($n=6$)

组分	本底值/ $\mu\text{mol/L}$	加标量/ $\mu\text{mol/L}$	回收量/ $\mu\text{mol/L}$	回收率/%	RSD/%
对氧磷	0.918	12	12	100	3.2
甲基对硫磷		80	78.6	98	2.9
扑灭松		80	81.3	102	4.1
乙基对硫磷		50	47	94	6.1

3 结论

用毛细管电泳胶束电动色谱的分离模式结合柱端安培电化学检测的方法对常见的4种有机磷农药进行检测,其检出限较气相色谱法低3~4个数量

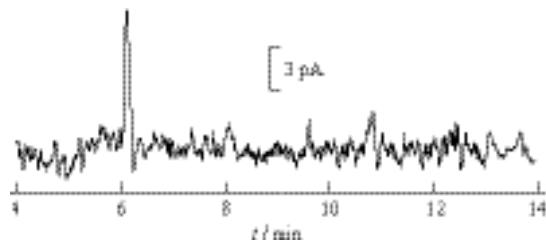


图2 河水样品电泳图

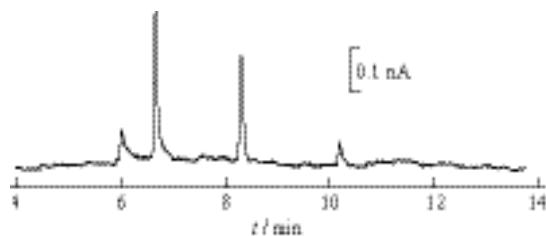


图3 河水样品加标后电泳图

级,该方法具有较高的精密度和准确度。

参考文献

- 国家环境保护局.水和废水监测分析方法.第4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- Jorgenson J W, Lukacs K D. Zone electrophoresis in open-tubular glass capillaries. *Anal Chem*, 1981, 53(8):1298
- 张裕平,袁倬斌.毛细管电泳在农药分析中的应用.色谱,2001(19):417
- Jin W, Weng Q, Wu J. Determination of bovine serum by capillary zone electrophoresis with end-column amperometric detection at carbon fiber microdisk array electrode. *Anal Chim Acta*, 1997, 342:67
- Susse H, Muller H. Application of micellar electrokinetic capillary chromatography to the analysis of pesticides. *Fresenius J Anal Chem*, 1995, 352:470
- Toral M I, Ritcher P, Miranda A. Electrochemical behaviour of nitro groups on electrode. *An Quim B*, 1990, 86:461
- Martinez R C, Conzalo E R, Garcia F G, et al. Automated high-performance liquid chromatographic method for the determination of organophosphorus pesticides in waters with dual electrochemical (reductive-oxidative) detection. *J Chromatogr*, 1993, 644:49

DETERMINATION OF FOUR KINDS OF ORGANOPHOSPHATE PESTICIDES BY MICELLAR ELECTROKINETIC CAPILLARY ELECTROPHORESIS

Wang Wenlei¹, Zhao Minghui², Yuan Weidong¹

(1. Shandong Provincial Environmental Monitoring Centre, Jinan 250013, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

ABSTRACT A method was developed to separate and determine paraoxon, methyl parathion, ethyl parathion and fenitrothion by micellar electrokinetic capillary electrophoresis with electrochemical detection. The experiment results showed that the investigated compounds can be successfully separated within 11 min by using quartz capillary tube (37 cm × 20 μm i. d.), with 20 mmol/L acetic acid-sodium acetate-20 mmol/L sodium dodecyl sulfate as buffer solution, detection electrode potential of -0.6 V and separation voltage of 12 kV. The limits of detection (LODs) for the four kinds of pesticides were 0.086, 0.64, 0.67, 3.4 pg respectively. This method was successfully applied to the analysis of pesticides in surface water sample, the recoveries of four kinds of pesticides were in the range of 94%~102%.

KEYWORDS micellar electrokinetic capillary electrophoresis, electrochemical detection, organophosphate pesticide