

文章编号: 0254-5357(2015)04-0480-07

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.04.017

闭合超声循环吹扫针捕集动态提取-气相色谱法测定地下水中的 4 种有机磷农药

高 松^{1,2}, 邓银舟³, 李玉芹⁴, 刘园园^{1,2}, 张兰英^{1,2}, 刘 娜^{1,2*}, 庞英明⁴

- (1. 吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130021;
2. 教育部地下水资源与环境重点实验室, 吉林 长春 130021;
3. 深圳出入境检验检疫局, 广东 深圳 518067; 4. 青州市环境监察大队, 山东 青州 262500;
5. 弗科斯科技有限公司, 上海 200233)

摘要: 基于针捕集适于免溶剂提取气态介质样品的特点,通过蠕动泵将针捕集与水样组成闭合循环吹扫系统,提高目标物的水样/顶空亨利系数,建立了针捕集闭合循环提取耦合气相色谱快速分析地下水中 4 种半挥发性有机磷农药(敌敌畏、甲拌磷、甲基对硫磷、马拉硫磷)的方法,该方法集采样、提取、净化、浓缩、色谱进样于一体。确定了针捕集提取水样最佳条件为:采样流速 11.11 mL/min,水样提取温度 40℃,在此条件下获得浓度均为 1 mg/L 的 4 种有机磷农药的针捕集吸附穿透体积,其中甲基对硫磷最大为 600 mL。以 5 μg/L、50 μg/L 和 200 μg/L 三个浓度水平的加标平均回收率为 62.3%~103.0%,除敌敌畏低浓度水平的 RSD 为 26.1% 外,其余组分的 RSD < 7.7%;方法检出限为 0.016~0.157 μg/L,接近或优于现行国标及相关研究结果。

关键词: 地下水; 有机磷农药; 针捕集; 吹扫提取; 气相色谱法
中图分类号: O658.2; O657.71; S482.33 **文献标识码:** A

长期以来有机磷农药在我国农业病虫害防治中发挥着重要作用,但同时不可避免地污染了环境,其中敌敌畏、甲拌磷、甲基对硫磷、马拉硫磷是 4 种典型有机磷农药,又是“全国地下水有机污染物调查”项目中规定的测试组分,因此以这 4 种有机磷农药作为研究对象,建立一套快速灵敏的检测方法是十分必要的。目前,有机磷农药的分析方法主要有色谱法^[1-6]、酶抑制法^[7-11]、生物传感器法^[12]、免疫分析法^[13]等,其中气相色谱法最为常用。应用气相色谱分析水样前,有效的样品前处理过程非常关键,即在离线条件下对水样进行液液萃取^[4-5]或固相萃取^[2],再经浓缩、净化分离后才可上机进样。整个前处理过程耗时长,步骤繁琐,溶剂用量大,给环境和操作人员带来危害;且在提取和多次转相过程中易产生系统误差,或因其化学稳定性差而发生分解或降解,影响分析结果的精确度。

近年来,一种新型样品提取技术-针捕集(简称 NT)成为研究热点^[14-25],它是由固相微萃取

(SPME)^[26]发展而来的。相比于 SPME,针捕集是一种主动动态提取方式,目前国内外主要利用针捕集直接提取高挥发性有机物,如提取气样或水样中的苯系物^[14-17,24]、挥发性卤代烃等^[20],且水样大多利用静态顶空法辅助提取^[16,18],由于静态顶空受多种因素制约^[27],分析结果重现性不易控制,而对于提取水中有机磷农药这类挥发性较弱的目标物则未见报道。

亨利系数(H)是评价目标物在水中挥发势的参数之一^[28],Mackay 等^[29]和 Thomas 等^[30]认为,常温下有机物的 $H > 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ 时具有挥发性,而本文所研究的 4 种有机磷农药(敌敌畏、甲拌磷、甲基对硫磷、马拉硫磷)的 H 值均高于这一数值,即在一定条件下,可以通过顶空提取分析水样中有机磷农药目标物。因此,本文通过连续吹脱水样以建立目标物气液动态平衡,借以提高目标物亨利系数,建立了针捕集提取耦合气相色谱分析有机磷农药的新方法,解决了传统方法提取分析有机磷农药存在的问题。

收稿日期: 2014-08-31; 修回日期: 2015-05-02; 接受日期: 2015-07-03
基金项目: 国家自然科学基金项目(41372236); 中国地质调查局地质调查工作项目(1212011121170)
作者简介: 高松,博士,高级工程师,主要从事环境污染修复及环境污染分析研究。E-mail: gsong@jlu.edu.cn。
通讯作者: 刘娜,教授,博士生导师,主要从事环境生物修复技术研究。E-mail: liuna@jlu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 仪器

Agilent 6890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司); OPTIC 多模式进样系统(香港 Focus 科技有限公司);KQ-600KDB 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);BT300-2J 蠕动泵(保定市兰格恒流泵有限公司)。

1.2 主要材料

色谱柱:DB-5(30 m×0.25 mm×0.32 μm,美国 Agilent 公司);气密注射器 1 mL,注射器针筒带侧孔(德国 ATAS 公司);20 mL 气密注射器(澳大利亚 SGE 公司);40 mL 棕色 VOA 瓶(美国 NSC 公司);U 型 10 mL 吹扫管(购于 Tekmar 公司)。

针捕集(荷兰 ATAS 公司),22G 针头(0.72 mm o. d.,0.4 mm i. d.),针内床层顺次填充 Tenax-TA、Carbopack X 和 Carboxen 1000 各 1 cm。

敌敌畏、甲拌磷、甲基对硫磷、马拉硫磷:浓度均为 100 μg/mL,购于中国计量科学研究院。

1.3 实验方法

1.3.1 气相色谱及 OPTIC 热解吸条件

气相色谱:初温 50℃,保持 2 min,20℃/min 升到 250℃,保持 10 min;ECD 温度 300℃,阳极吹扫 60 mL/min,尾吹 6 mL/min,载气、吹扫气均为氮气。

OPTIC 多模式进样:不分流模式,恒温 250℃,不分流时间 60 s,总运行时间 1800 s,初始柱头压 50 kPa,柱头转移压力 100 kPa,转移时间 60 s,柱头终压 150 kPa。

1.3.2 有机磷农药水样的配制

用 40 mL 的 VOA 瓶配制含 4 种不同浓度有机磷农药的水样,由顶空气相色谱分析文献[28]的研究结论,本实验设定 VOA 瓶中顶空气-液相体积比 1:3,氯化钠加入量 0.2 g,加盖密封,以备实验用。

1.3.3 NT 提取水中有机磷农药的实验设计

本实验基于 NT 设计了 3 种闭合循环提取顶空的方法^[31](图 1),由 NT、硅胶软管(带吹扫针)、VOA 瓶组成的闭合系统,气液体积比 1:3。通过蠕动泵循环气流提高目标物的亨利系数^[29-30,32],使目标物自顶空被 NT 富集。NT 提取 10 min 后,插入 OPTIC 系统中进行色谱分析,优选 NT 的最佳提取方法,并在 NT 未发生吸附穿透条件下对提取气流流速、水样温度进行条件优化,确定最佳提取条件。

1.3.4 NT 提取水中有机磷农药穿透体积的实验设计

如图 2 所示,吹扫氮气 10 mL/min,经 U 型吹扫管将水中目标物(4 种有机磷农药 1 mg/L)吹脱至

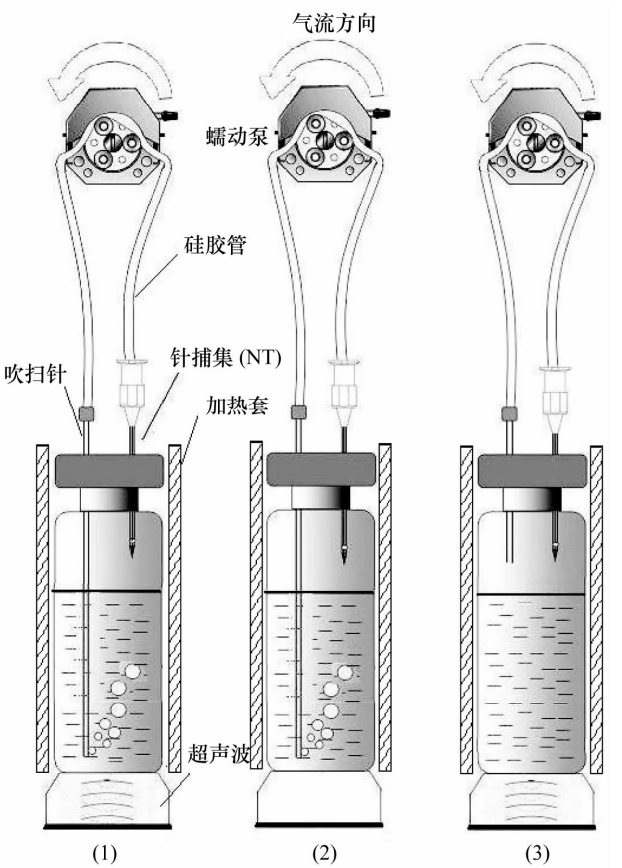


图 1 闭合循环系统示意图

Fig. 1 The scheme of closed-loop system

(1) NT-闭合超声循环吹扫;(2) NT-闭合循环吹扫;(3) NT-闭合超声顶空循环。

顶空,2 支同规格 NT(NT1 和 NT2)由一支带侧孔的气密注射器串联,气流经 NT1、NT2 后由皂沫流量计排出。连续监测 NT2 解吸组分,如发现有机磷农药检出,即说明 NT1 发生吸附饱和,由皂沫流量计得到 NT1 的吸附穿透体积。

2 结果与讨论

2.1 NT 提取水中有机磷农药方法及条件的优化

2.1.1 NT 提取方法的选择

如图 3 所示,当分别用①NT-闭合超声循环吹扫、②NT-闭合循环吹扫、③NT-闭合超声顶空循环三种方法对有机磷农药浓度为 1 mg/L 的水样进行提取 10 min 时,可以得出:采用①NT-闭合超声循环吹扫法,NT 提取有机磷农药的效率均高于另外 2 种提取方法。如甲拌磷,在相同条件下,①、②、③法得到色谱峰面积分别为 1712、1019 和 1238,说明在①法中,超声波能增强水分子之间的机械冲刷作用,并能在频率 20 kHz 以上的超声区域产生“空化作用”^[33],

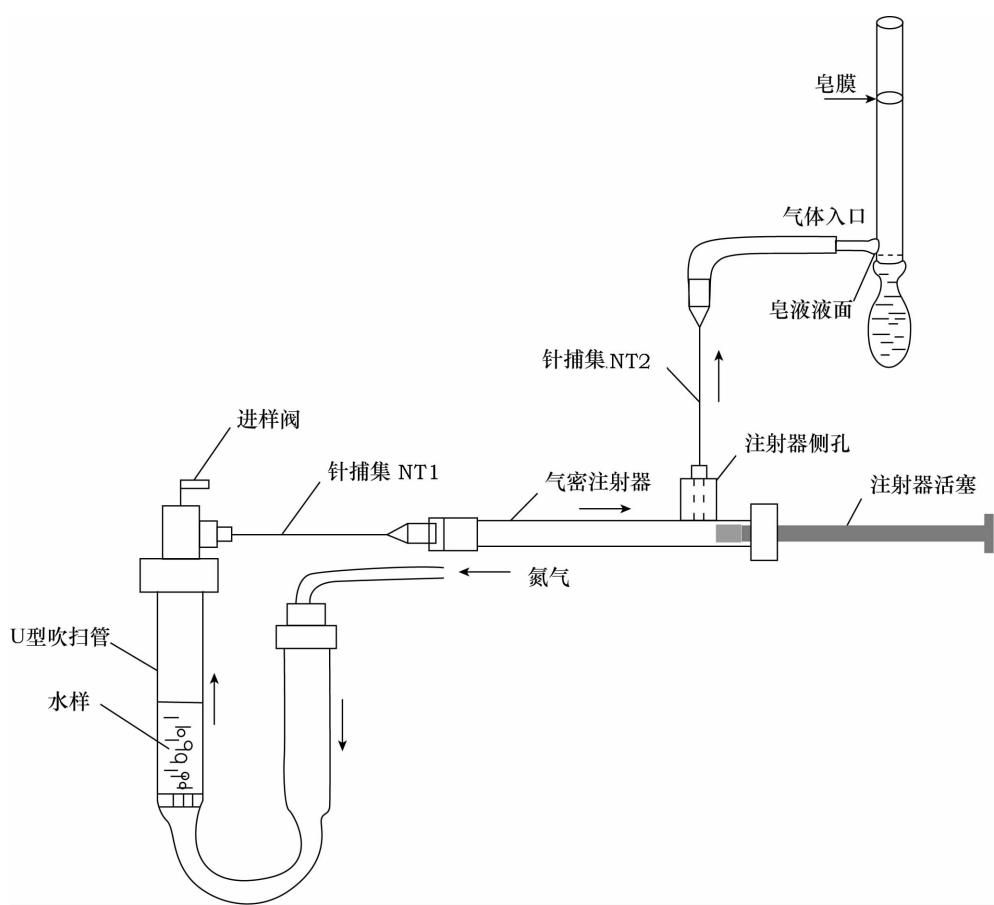


图 2 穿透体积实验示意图

Fig.2 The scheme of breakthrough volume system

形成局部的高温高压微环境,且超声波的振动搅拌可极大提高分子的运动速率,从而加速目标物从水中逸出;同时氮气循环气流进一步提高了目标物顶空浓度,更利于 NT 对目标物的富集。因此,本文选用方法①NT-闭合超声循环吹扫法做进一步实验研究。

由于较高挥发势不利于被 NT 吸附捕集^[16],其中甲基对硫磷的水中挥发势最低,因此图 3 中的甲基对硫磷被 NT 提取富集量最大。

2.1.2 NT 提取方法的条件优化

(1) 提取气流流速的选择

基于水中目标物的吹扫气提时间和气提效率以及针捕集气流通过速率的考虑^[34-35],本实验设置吹扫流速范围为 9.5 ~ 14.5 mL/min。如图 4a 所示,本实验室提取气流从 9.5 mL/min 增至 14.5 mL/min 时,NT 对 4 种有机磷农药提取量都是先增加后降低。说明随着气流流速的增大,顶空中有机磷农药的量也随之提高,在 NT 发生体积穿透之前,NT 对目标物提取量不断增加;但随着气流增大,水蒸汽量也增大,导致吸附剂积聚大量水分,使吸附容

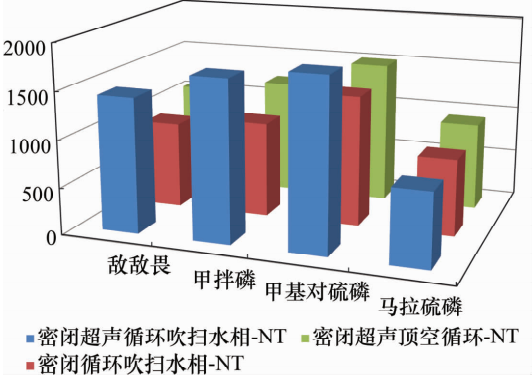


图 3 NT 不同提取方法比较

Fig.3 Comparison of different extraction method for NT

量下降^[19,25,36];且高速气流也使某些目标物不易被 NT 吸附而发生穿透,或被二次解吸,使提取量下降。此外,由于 NT 通道狭小形成气阻,高速气流易造成 VOA 系统泄漏。因此,闭合超声循环吹扫水相-NT 法的最佳提取流速为 11.11 mL/min。

(2) 水相温度的选择

由图 4b 可以看出,在 11.11 mL/min 的采样提

取流速下,随着水相从 20℃ 升至 40℃,4 种有机磷农药的 NT 色谱解吸量略有上升,说明当温度 <50℃ 时,水相温度变化对 NT 提取有机磷农药影响不显著;当水相温度达到 50℃、60℃ 时,4 种目标物的 NT 色谱解吸量均开始逐渐下降。分析认为随着水相温度的升高, H 值增大,挥发性和顶空浓度增加,则 NT 的目标物富集量增大;当继续升温至 50℃、60℃ 时,水分子热运动加剧,顶空中水蒸汽量增高,大量水分子降低了 NT 吸附容量,使目标物提取量下降;且水温升高使顶空压力增大,易使系统泄漏。综合考虑,本实验以 40℃ 为最佳的水相提取温度。

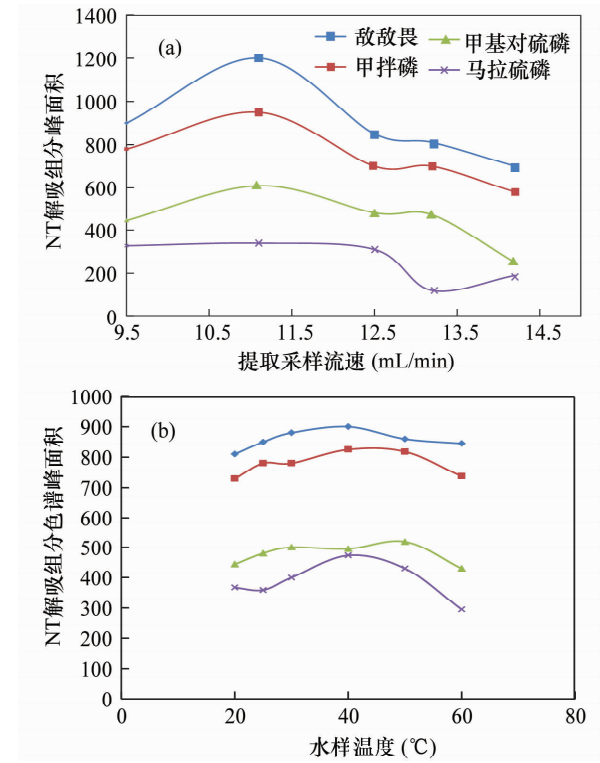


图 4 提取气流流速和水相温度对有机磷农药提取的影响
Fig. 4 Influence of extraction gas flow and water temperature on the recovery of organophosphorus

2.2 NT 吸附穿透体积研究

吸附容量是吸附剂吸附提取样品中某种目标物的能力,是吸附剂床层达到目标物透过点时的透过容量。而针捕集内置有微细吸附剂床层,其吸附容量是定量分析目标物提取量的重要参数,通常用吸附穿透体积来表征针捕集对某目标物的吸附容量^[36]。吸附穿透体积是指在一定条件下,针捕集吸附采样时流出目标物浓度达到原目标物浓度的 10% 时,吹扫气体通过针捕集的体积^[37]。本文中对

比作者已发表文献^[31],特别对针捕集吸附穿透体积作了相关研究,得出有机磷农药浓度为 1 mg/L,提取流速 11.11 mL/min 时,得到 NT 的吸附穿透体积分别为敌敌畏 500 mL、甲拌磷 525 mL、甲基对硫磷 600 mL、马拉硫磷 550 mL,甲基对硫磷的亨利系数 (H) 最低,因此 NT 的吸附穿透体积最大。

NT 吸附穿透体积不仅与目标物物化性质相关,还受其他因素影响。Lord 等^[36]提出 NT 吸附穿透体积与提取流速的相关性,认为在一定条件下,体积穿透时间 t_b 与提取气流速度 u 成反比;而为达到最大吸附容量, u 又不能超过一定限值。水样温度每升高 10℃,NT 穿透体积降低 1% ~ 10%^[36]。此外,吸附剂填充密度、粒度、填充量、吸附剂与目标物的亲和力、样品湿度等均对 NT 吸附穿透体积产生影响^[32]。在实际样品分析过程中,需综合考虑各种因素,并确保 NT 不发生体积穿透。因此,本文以提取气流速度 11.11 mL/min,水样温度 40℃ 作为 NT 闭合循环提取耦合气相色谱分析地下水中有有机磷农药方法的优化条件。

2.3 方法线性范围、回收率、精密度和检出限

用本方法提取水样 10 min,确定方法的质量控制指标。用超纯水配制 8 个浓度 (2、4、10、20、50、100、200、500.0 $\mu\text{g/L}$) 的有机磷农药水样及实验室空白水样,确定本方法的线性范围;配制 3 个浓度 (5、50 和 200 $\mu\text{g/L}$) 的混合标准溶液,每组加标水平平行测定 7 次,确定加标平均回收率为 62.3% ~ 103.0%;另配制 1.0 $\mu\text{g/L}$ 水样,重复测定 7 次,计算方法精密度 (RSD) 和检出限 $= t_{(n-1,0.99)} \times s$ ^[38],结果见表 1。

表 1 方法线性范围、相关系数、加标回收率和检出限
Table 1 Linear range, correlation coefficients, spiked recovery and detection limits of the method

目标物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关 系数	基质加标浓度 5 $\mu\text{g/L}$		基质加标浓度 50 $\mu\text{g/L}$		基质加标浓度 200 $\mu\text{g/L}$		方法 检出限 ($\mu\text{g/L}$)
			平均 回收率 (%)	RSD (%)	平均 回收率 (%)	RSD (%)	平均 回收率 (%)	RSD (%)	
敌敌畏	50 ~ 200	0.9953	62.3	26.1	76.1	7.7	87.0	6.9	0.157
甲拌磷	5 ~ 500	0.9825	72.3	6.8	90.2	6.5	103.0	4.8	0.016
甲基对硫磷	5 ~ 500	0.9923	68.6	7.2	95.0	6.4	95.0	3.4	0.051
马拉硫磷	10 ~ 200	0.9989	74.9	7.5	93.9	4.3	91.0	4.3	0.063

由表 1 可见,除敌敌畏低浓度水平的 RSD 为 26.1% 外,其余组分的 RSD < 7.7%,这是由于常温下敌敌畏蒸汽压为 1.60 Pa,高出其他有机磷农药 2 个数量级,具有高度挥发势,不易被 NT 提取,因此降低了重复性和灵敏度。王艳丽等^[39]用固相微萃取 - GCMS 法测定水中有有机磷农药得到的方法检出

限为 $0.018 \sim 0.680 \mu\text{g/L}$ (敌敌畏为 $0.680 \mu\text{g/L}$)。周慇等^[40]利用固相萃取-GCMS 测定的有机磷农药检出限为 $0.030 \mu\text{g/L}$,且国标气相色谱法(GB/T 14552—2003)测定水和土壤中有机磷农药的检出限为数百 ng/L 级。因此,本方法的检出限($0.016 \sim 0.157 \mu\text{g/L}$)接近或优于现行国标及相关文献研究结果。分别采用本方法和国标方法(GB/T 14552—2003)提取分析实际地下水样中 4 种有机磷农药,两种方法分析结果一致性良好,说明本方法适用于地下水中 4 种有机磷农药的提取分析。

3 结论

本文利用针捕集、蠕动泵、VOA 样品瓶组合成闭合系统,建立了针捕集闭合超声循环提取耦合气相色谱快速分析地下水具有半挥发性的敌敌畏、甲拌磷、甲基对硫磷、马拉硫磷的方法,确定了针捕集提取水样的最佳条件。该方法用针捕集装置将水样采集、前处理和色谱进样分析整合于一体,人员健康危害和环境污染风险小,且检出限接近或优于相关国标方法,适用于对地下水中有机磷农药及其他半挥发性有机物应急快速检测的需要。

值得一提的是,本研究所用的针捕集吸附剂填料不适于插入水样提取,只能提取气态样品介质,或水样顶空。制备出易吸附/解吸、吸附容量大、耐水浸且对目标有机物选择性吸附的针捕集吸附剂填料,并能将针捕集直接插入水样中提取目标物是未来的研究和发展方向。

4 参考文献

- [1] 张祖麟,余刚,洪华生,等. 河口水体中有机磷农药的环境行为及其风险影响评价[J]. 环境科学,2002,12(23):73-78.
- Zhang Z L, Yu G, Hong H S, et al. Environmental Behavior and Risk Assessment of Organic Phosphorus Pesticides at Water from Jiulong River Estuary[J]. Environmental Science,2002,12(23):73-78.
- [2] 康跃惠,张干,盛国英,等. 固相萃取法测定水源水中的有机磷农药[J]. 中国环境科学,2002,20(1):1-4.
- Kang Y H, Zhang G, Sheng G Y, et al. Analysis of Organophosphorus Pesticides from Source Water Using Solid-phase Extraction Technique [J]. China Environmental Science,2002,20(1):1-4.
- [3] 李永玉,洪华生,王新红,等. 厦门海域有机磷农药污染现状与来源分析[J]. 环境科学学报,2005,25(8):1071-1077.
- Li Y Y, Hong H S, Wang X H, et al. Estimation of the Sources of Organophosphorus Pesticides in Xiamen Sea

- Area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2005,25(8):1071-1077.
- [4] 王祎亚,饶竹. 大口径毛细管柱气相色谱法测定水中 15 种有机磷农药[J]. 岩矿测试,2007,26(1):17-20.
- Wang Y Y, Rao Z. Determination of Organophosphorous Pesticide Residues in Water Samples by Large-bore Capillary Column-Gas Chromatography with Flame Photometric Detector[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007,26(1):17-20.
- [5] 白红妍,韩彬,郑立,等. 桑沟湾水体中有机磷农药残留组成与分布[J]. 岩矿测试,2012,31(4):632-637.
- Bai H Y, Han B, Zheng L, et al. Composition and Distribution Characteristics of Organophosphorus Pesticides in the Sea Water of Sanggou Bay[J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31(4):632-637.
- [6] 左海英,张莉,邢晨曦,等. 在线净化-气相色谱法测定土壤中有有机磷农药[J]. 岩矿测试,2012,31(4):660-665.
- Zuo H Y, Zhang L, Xing C X, et al. Determination of Organophosphate Residues in Soil Using On-line Purification and Gas Chromatography with a Nitrogen-Phosphorus Detector[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012,31(4):660-665.
- [7] Norman K N T, Panton S H W. Supercritical Fluid Extraction and Quantitative Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Wheat and Maize Using Gas Chromatography with Flame Photometric and Mass Spectrometric Detection [J]. Journal of Chromatography A,2001,907(1-2):247-255.
- [8] Naidong W, Shou W Z, Addison T, et al. Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometric Bioanalysis Using Normal Phase Columns with Aqueous/Organic Mobile Phases—A Novel Approach of Eliminating Evaporation and Reconstitution Steps in Well SPE[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2002,16(20):1965-1975.
- [9] Fatoki O S, Awofolu R O. Methods for Selective Determination of Persistent Organ Chlorine Pesticide Residues in Water and Sediments by Capillary Gas Chromatography and Electron-capture Detection[J]. Journal of Chromatography A,2003,983(1-2):225-236.
- [10] Zuin V G, Yarlwake J H, Bicelli C. Fast Supercritical Fluid Extraction and High-resolution Gas Chromatography with Electron-capture and Flame Photometric Detection for Multiresidue Screening of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Brazil's Medicinal Plants [J]. Journal of Chromatography A, 2003,985(1-2):159-166.
- [11] Basheer C, Balasubramanian R, Lee H K. Determination of Organic Micropollutants in Rainwater Using Hollow Fiber

- Membrane/Liquid-phase Micro-extraction Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1016(1): 11–20.
- [12] 许翠玲,王改萍,胡胜水. 有机磷农药生物电化学传感器的研究进展[J]. *分析科学学报*, 2002, 18(6): 45–49.
- Xu C L, Wang G P, Hu S S. The Development of Electrochemical Biosensor of Organophosphorus Pesticides [J]. *Journal of Analytical Science*, 2002, 18(6): 45–49.
- [13] 王华,熊汉国,潘家荣. 有机磷农药残留快速检测方法研究进展[J]. *中国公共卫生*, 2007, 23(4): 500–501.
- Wang H, Xiong H G, Pan J R. Research Progress on Rapid Detection of Organophosphorus Pesticide Residues [J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2007, 23(4): 500–501.
- [14] Saito Y, Jinno K. Miniaturized Sample Preparation Combined with Liquid Phase Separations [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1000(1–2): 53–67.
- [15] Ridgway K, Lalljie S P D, Smith R M. Comparison of In-tube Sorptive Extraction Techniques for Non-polar Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1124(1–2): 181–186.
- [16] Demeestere K, Dewulf J, Witte B D. Sample Preparation for the Analysis of Volatile Organic Compounds in Air and Water Matrices [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1153(15): 130–144.
- [17] Jinno K, Ogawa M, Ueta I. Miniaturized Sample Preparation Using a Fiber-packed Capillary as the Medium [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(1): 27–35.
- [18] Bicchi C, Cordero C, Liberto E. Headspace Sampling of the Volatile Fraction of Vegetable Matrices [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1184(14): 220–233.
- [19] Eom I Y, Tugulea A M, Pawliszyn J. Development and Application of Needle Trap Devices [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1196–1197: 3–9.
- [20] Risticvic S, Niri V H, Vuckovic D, et al. Recent Developments in Solid-phase Microextraction [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393: 781–795.
- [21] Blomberg L G. Two New Techniques for Sample Preparation in Bioanalysis: Microextraction in Packed Sorbent (MEPS) and Use of a Bonded Monolith as Sorbent for Sample Preparation in Polypropylene Tips for 96-Well Plates [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393: 797–807.
- [22] Nerin C, Salafranca J, Aznar M, et al. Critical Review on Recent Developments in Solventless Techniques for Extraction of Analytes [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393: 809–833.
- [23] Gaikwad A. The Transport of Metal Ions through Fiber Supported Solid Membranes in Mixed Solvents [J]. *Fibers and Polymers*, 2011, 12(1): 21–28.
- [24] 高松,张兰英,王琳,等. Needle trap-顶空进样-气相色谱法分析地下水中的苯系物[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(5): 508–512.
- Gao S, Zhang L Y, Wang L, et al. Analysis of Benzene Series in Groundwater by Gas Chromatography with Needle Trap-Headspace Sampling [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(5): 508–512.
- [25] Trefz P, Kischkel S, Hein D. Needle Trap Micro-extraction for VOC Analysis: Effects of Packing Materials and Desorption Parameters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1219: 29–38.
- [26] Gierak A, Seredych M, Bartnicki A. The Preparation, Properties and Application of Carbon Fibers for SPME [J]. *Talanta*, 2006, 69: 1079–1087.
- [27] 刘虎威编著. 色谱分析方法及应用(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Liu H W. The Analysis Method and Application of Gas Chromatography (Second Edition) [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2007.
- [28] 王永华. 分配常数及气液相比对顶空气相色谱分析灵敏度的影响[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2003, 39(6): 896–900.
- Wang Y H. Effect of Distribution Constant and Gas Liquid Phase Ratio on Sensitivity of Static Headspace Gas Chromatography [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, 39(6): 896–900.
- [29] Mackay D, Yuen T K. Volatilization Rates of Organic Contaminants from Rivers [J]. *Water Pollution Research Journal of Canada*, 1980, 15(2): 83.
- [30] Thomas R G, Lyman W J, Reehl W F, et al. Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds [M]. New York: McGraw-Hill, 1982.
- [31] 高松,刘园园,刘娜,等. 闭路循环动态针捕集-气相色谱法分析地下水中的硝基苯和苯胺[J]. *分析化学*, 2012, 40(9): 1353–1359.
- Gao S, Liu Y Y, Liu N, et al. Determination of Nitrobenzene and Aniline in Groundwater by Closed Cycle Needle Trap-Gas Chromatography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(9): 1353–1359.
- [32] Winefordner J D. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry [M]. New York: Wiley Interscience, 2003: 37–47.
- [33] 李晓亚,张莉,桂建业,等. 膜萃取与超声衍生联用-负化学源质谱法测定地下水中酚类化合物[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(2): 270–274.
- Li X Y, Zhang L, Gui J Y, et al. Determination of Phenols in Groundwater by Solid-phase Membrane

- Extraction Combined with Ultrasonic Derivatization-Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 270–274.
- [34] Eom I Y, Niri V H, Pawliszyn J. Development of a Syringe Pump Assisted Dynamic Headspace Sampling Technique for Needle Trap Device [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1196–1197: 10–14.
- [35] Bagheri H, Ayazi Z, Aghakhani A. A Novel Needle Trap Sorbent Based on Carbon Nanotube-Sol-Gel for Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aquatic Media [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 683: 212–220.
- [36] Lord H L, Zhan W Q, Pawliszyn J. Fundamentals and Applications of Needle Trap Devices; A Critical Review [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 677: 3–18.
- [37] Eom I Y, Tugulea A M, Pawliszyn J. Development and Application of Needle Trap Devices [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1196–1197: 3–9.
- [38] EPA Method 524. 2, Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry [S]. 1995.
- [39] 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农药和阿特拉津农药 [J]. 中国环境监测, 2013, 29(1): 112–115.
- Wang Y L, Zhou Y. Determination of Organic Phosphorus and Atrazine in Water by SPME-GC-MS [J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(1): 112–115.
- [40] 周懋, 石雷, 李取生, 等. 珠江河口水体有机磷农药的含量与季节变化 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 312–318.
- Zhou M, Shi L, Li Q S, et al. The Concentration and Seasonal Variation of Organophosphorus Pesticide Residues in the Pearl River Estuary [J]. China Environmental Science, 2013, 33(2): 312–318.

Determination of Organophosphorus Pesticides in Groundwater by Gas Chromatography Coupled with Closed Ultrasound Circulating Purge Needle Trap

GAO Song^{1,2}, DENG Yin-zhou³, LI Yu-qin⁴, LIU Yuan-yuan^{1,2}, ZHANG Lan-ying^{1,2}, LIU Na^{1,2}, PANG Ying-ming⁴

- (1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China;
2. Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Changchun 130021, China;
3. Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518067, China;
4. Qingzhou Environmental Monitoring Unit, Qingzhou 262500, China;
5. Focus Technologies Co., LTD, Shanghai 200233, China)

Abstract: Based on the merits of solvent-free extraction of gaseous samples by needle trap, closed circulating purge system consisting of needle trap and water sample by peristaltic pump is established to enhance the Henry's law constant of analytes in the gas/liquid phase. In this study, the method for determination of dichlorvos, phorate, methyl parathion and malathion in groundwater by circulating extraction with needle trap coupled with Gas Chromatography was established. This method integrated sampling, extraction, purification, concentration, and chromatography. The optimum conditions for the extraction by needle trap include sampling flow rate of 11.11 mL/min and extraction temperature of 40°C. Under these conditions, the maximum breakthrough volume of 1 mg/L methyl parathion is 600 mL. The recoveries range from 62.3% to 103.0% for 5 µg/L, 50 µg/L and 200 µg/L analytes. Low level dichlorvos has a relative standard deviation of 26.1%, and other components are lower than 7.7%. The detection limits of the proposed method range from 0.016 to 0.157 µg/L, close to, or better than the current standard results and related study results.

Key words: groundwater; organophosphorus; needle trap; extraction by purge; Gas Chromatography