

气相色谱法测定水质中的内吸磷

朱小梅,张宗祥,丁金美

(江苏省泰州环境监测中心,江苏 泰州 225300)

摘要:优化了气相色谱法测定水质中的内吸磷,当取样量为100 mL时,内吸磷-O方法检出限为0.30 $\mu\text{g/L}$,测定下限为1.20 $\mu\text{g/L}$;内吸磷-S方法检出限为0.80 $\mu\text{g/L}$,测定下限为3.20 $\mu\text{g/L}$ 。内吸磷-O和内吸磷-S标准曲线线性良好,相关系数分别为0.999 2和0.999 8。不同水质中内吸磷-O的加标回收率为90.3%~104%,相对标准偏差为3.6%~9.2%;内吸磷-S的加标回收率为92.1%~94.9%,相对标准偏差为4.6%~8.7%。该方法灵敏度高,能有效分离内吸磷-O和内吸磷-S,同时能将内吸磷-O、内吸磷-S与其他有机磷农药类干扰物分离。

关键词:气相色谱法;水质;内吸磷;内吸磷-O;内吸磷-S;分离

中图分类号:X832;O657.7⁺¹

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)04-0032-05

Determination of Demeton in Water by Gas Chromatography

ZHU Xiao-mei, ZHANG Zong-xiang, DING Jin-mei

(Jiangsu Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: The detection method of demeton in water by gas chromatography was optimized. When the sample volume was 100 mL, detection limit of demeton-O was 0.30 $\mu\text{g/L}$, with a lower detection limit of 1.20 $\mu\text{g/L}$, while the detection limit of demeton-S was 0.80 $\mu\text{g/L}$, with a lower detection limit of 3.20 $\mu\text{g/L}$. Demeton-O and demeton-S both showed excellent linearity, the correlation coefficients were 0.999 2 and 0.999 8, respectively. In different water quality, the spike recoveries of demeton-O ranged from 90.3% to 104%, the relative standard deviations were in the range of 3.6%~9.2%. And the spike recoveries of demeton-S ranged from 92.1% to 94.9%, the relative standard deviations were in the range of 4.6%~8.7%. The method had high sensitivity, it could effectively separate demeton-O and demeton-S, and could be separated effectively from other organophosphorus pesticide distractors.

Key words: Gas chromatography; Water quality; Demeton; Demeton-O; Demeton-S; Separation

内吸磷(Demeton, 1059)是一种混合物,它是由内吸磷-O[O,O-二乙基-O-(2-乙基硫代乙基)硫代磷酸酯]与内吸磷-S[O,O-二乙基-S-(2-乙基硫代乙基)硫代磷酸酯]这2种同分异构体组成,内吸磷是淡黄色的油状液体,微溶于水,带有硫醇臭味。硫酮式内吸磷-O在较高温度下很快会转换成硫醇式内吸磷-S。内吸磷是一种高效的有机磷杀虫剂,在生产使用过程中有可能进入水体,并可经食入、皮肤吸收等方式进入人体,引起中枢神经系统一系列中毒症状^[1]。

《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[2]中规定,内吸磷的检测方法采用《生活饮用水标准检验方法农药指标》(GB/T 5750.9—2006)^[3]的标准方法。该方法仅适用于测定饮用水中内吸磷,而不适用于生活污水和工业废水等基质复杂的水体。

同时,该方法未区分内吸磷-O和内吸磷-S,而是将内吸磷默认为一种化合物进行定性定量分析。现利用气相色谱仪检测不同水质中内吸磷-O和内吸磷-S,该方法检出限低、重现性好、定量准确,能满足不同水质中内吸磷的监测要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:7890 A气相色谱仪(配有火焰光度检测器,美国Agilent公司);DB-5石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm,内涂5%苯基甲基聚硅氧烷,膜厚0.25 μm ,美国Agilent公司);佛罗里硅土柱

收稿日期:2019-04-11;修订日期:2019-04-18

作者简介:朱小梅(1987—),工程师,硕士,从事环境监测工作。

(0.167 g/mL, 美国 Agilent 公司); Hei-VAP 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); DC-12 氮吹浓缩仪(上海安谱实验科技股份有限公司)。

试剂: 二氯甲烷、正己烷、丙酮、三氯甲烷、乙酸乙酯(均为农残级, 上海安谱实验科技股份有限公司); 氯化钠、无水硫酸钠(均为分析纯, 泰州恒泰器化玻有限公司); 内吸磷标准物质(100 mg/L, 纯度 92.7%, 其中 24.7% 为内吸磷-O, 68.0% 为内吸磷-S, 溶剂为正己烷, 美国 o2si 公司)。

1.2 样品采集与保存

样品采集在棕色玻璃容器中, 充满样品瓶并加盖密封。将样品的 pH 值调至 7~9, 于 0~4 °C 避光冷藏。

采集的样品须尽快萃取分析, 如不能及时分析, 置于 0~4 °C 避光保存, 7 d 内完成萃取, 若萃取液不能及时测定, 应于 0~4 °C 避光保存, 40 d 内完成分析。

1.3 样品前处理

1.3.1 液液萃取

量取 100 mL 水样, 倒入 250 mL 分液漏斗中, 加入 5 g 氯化钠, 溶解后加入 15 mL 二氯甲烷, 手动振荡放气后置于振荡器上剧烈振荡 5 min, 静置 15 min 分层, 收集有机相至 100 mL 烧杯中。重复萃取一次, 合并有机相。将上述二氯甲烷萃取液通过干燥柱脱水, 再以少量二氯甲烷洗涤烧杯 2~3 次, 将洗涤液一并过干燥柱脱水, 收集所有脱水后的二氯甲烷, 浓缩定容至 1.0 mL, 待测。

1.3.2 净化

对于干净的水样(如地表水、地下水), 经液液萃取浓缩定容后, 直接用气相色谱测定; 对于成分复杂的水样(如生活污水、工业废水), 经液液萃取后, 需净化再用气相色谱测定。

依次用 5 mL 乙酸乙酯和 15 mL 正己烷活化硅胶小柱, 弃去流出液。将萃取浓缩液移入固相萃取柱, 再以 5 mL 正己烷淋洗, 弃去流出液。最后再用 10 mL 正己烷/乙酸乙酯(V/V=4:1)溶剂洗脱, 洗脱液收集于浓缩管中, 浓缩定容至 1.0 mL, 待色谱分析。

1.4 气相色谱条件

进样口温度: 230 °C; 进样方式: 分流进样; 分流比: 10:1; 柱箱温度: 初始温度 70 °C, 保持 3 min, 以 20 °C/min 的速率升至 150 °C, 再以 5 °C/min 的速率升至 220 °C, 保持 5 min; 色谱柱流量:

1.0 mL/min; 检测器温度: 250 °C; 氢气流量: 75 mL/min; 空气流量: 100 mL/min; 进样量: 1.0 μL。

2 结果与讨论

2.1 标准色谱图

内吸磷标准溶液在 DB-5 色谱柱上的标准色谱图见图 1。

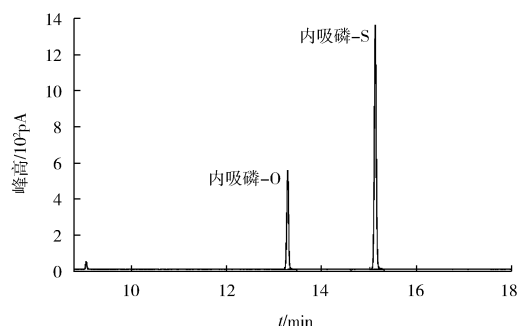
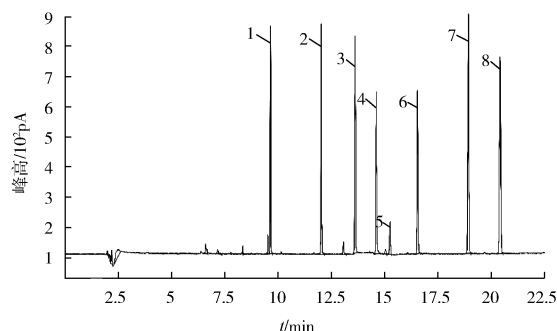


图1 内吸磷标准溶液在 DB-5 色谱柱上的标准色谱图

2.2 阳性干扰的排除

工业废水的成分比较复杂, 在含有内吸磷的同时, 往往还含有其他有机磷农药, 为了排除阳性干扰, 在 1.4 色谱条件下, 对内吸磷和其他 6 种有机磷农药(敌敌畏、速灭磷、氧化乐果、乐果、甲基对硫磷、对硫磷)进行色谱分析, 结果表明, 8 种化合物均能得到有效分离, 内吸磷-O 和内吸磷-S 的测定均不受干扰, 见图 2。



1—敌敌畏; 2—速灭磷; 3—内吸磷-O; 4—氧化乐果;
5—内吸磷-S; 6—乐果; 7—甲基对硫磷; 8—对硫磷。

图2 内吸磷标准溶液及其他 6 种有机磷农药色谱图

2.3 标准曲线的绘制

正己烷和二氯甲烷作为内吸磷标准曲线配制溶剂的差异见表 1。

表 1 内吸磷-O 和内吸磷-S 标准曲线方程及相关系数

化合物	配制溶剂	标准曲线方程	相关系数 <i>r</i>
内吸磷-O	正己烷	$y = 489.13x + 39.498$	0.998 4
	二氯甲烷	$y = 512.85x + 26.246$	0.999 2
内吸磷-S	正己烷	$y = 552.67x - 34.920$	0.999 6
	二氯甲烷	$y = 768.18x + 16.108$	0.999 8

由表 1 可见,用二氯甲烷配制内吸磷-O 和内吸磷-S 标准曲线的线性优于正己烷。因此,采用二氯甲烷作为配制标准系列的溶剂。

配制内吸磷质量浓度分别为 0.464,0.927,1.85,4.64 和 9.27 mg/L 的标准系列,内吸磷-O 质量浓度分别为 0.124,0.247,0.494,1.24 和 2.47 mg/L,内吸磷-S 质量浓度分别为 0.340,0.680,1.36,3.40 和 6.80 mg/L。按照 1.4 气相色谱条件

进行测定,以标准系列溶液中内吸磷-O 的质量浓度为横坐标,内吸磷-O 对应的色谱峰峰面积(或峰高)为纵坐标,绘制内吸磷-O 标准曲线,标准曲线线性范围为 0.124 ~ 2.47 mg/L,相关系数 $r = 0.999 2$,相关性良好。以标准系列溶液中内吸磷-S 的质量浓度为横坐标,内吸磷-S 对应的色谱峰峰面积(或峰高)为纵坐标,绘制内吸磷-S 标准曲线,标准曲线线性范围为 0.340 ~ 6.80 mg/L,相关系数 $r = 0.999 8$,相关性良好。

2.4 萃取溶剂的选择

国内外水中内吸磷的检测方法大多选用二氯甲烷作为萃取溶剂,部分选用氯仿或二氯甲烷与正己烷混合物作为萃取溶剂(表 2)^[3-9],现对比了二氯甲烷、正己烷和三氯甲烷作为萃取溶剂的加标回收率,结果见表 3。

表 2 国内外提取水体中内吸磷的萃取溶剂

检测方法	分析物质	适用范围	萃取溶剂
GB/T 5750.9—2006	内吸磷	饮用水、水源水	二氯甲烷
U. S. EPA 8141	内吸磷-O、内吸磷-S	水样	二氯甲烷
U. S. EPA 8270C	内吸磷-O、内吸磷-S	固废、土壤、空气、水样	二氯甲烷
U. S. EPA 8085	内吸磷-O、内吸磷-S	水样、土壤、固废	二氯甲烷
U. S. EPA 1657	内吸磷	城市污水和工业废水	二氯甲烷或氯仿
U. S. EPA 614	内吸磷	城市污水和工业废水	二氯甲烷/正己烷($V/V = 3:17$)
U. S. EPA 622	内吸磷	城市污水和工业废水	二氯甲烷

表 3 不同溶剂萃取水中内吸磷的加标回收率($n = 6$)

萃取溶剂 加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	二氯甲烷			正己烷			氯仿		
	9.27	18.5	92.7	9.27	18.5	92.7	9.27	18.5	92.7
测定结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	7.21	16.9	81.2	6.68	15.1	63.6	7.38	15.7	79.5
	8.09	16.5	80.9	7.42	13.2	66.3	6.90	17.0	75.3
	7.70	17.9	84.5	6.33	12.5	65.0	8.27	16.4	70.8
	8.08	18.1	81.1	7.37	13.8	69.6	7.85	17.2	73.7
	8.12	17.7	84.8	6.81	13.0	64.2	7.03	15.7	78.2
	7.85	17.3	77.1	6.45	12.9	69.7	7.67	17.1	71.5
平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	7.84	17.4	81.6	6.84	13.4	66.4	7.52	16.5	74.8
加标回收率/%	84.6	94.1	88.0	73.8	72.4	71.6	81.1	89.2	80.7

由表 3 可见,对于低、中、高 3 种不同质量浓度的内吸磷样品,二氯甲烷的萃取效果均优于正己烷和氯仿,因此选用二氯甲烷作为萃取溶剂。

2.5 萃取次数实验

为研究二氯甲烷对内吸磷的萃取效率,用 15 mL 二氯甲烷对水中不同质量浓度的内吸磷样

品分别萃取 3 次,以回收率进行比较,结果见表 4。

由表 4 可见,低质量浓度的内吸磷样品用二氯甲烷萃取 1 次即可,中、高质量浓度的内吸磷样品需要萃取 2 次,鉴于样品分析的方便性和可操作性,萃取次数选择 2 次。

表 4 不同萃取次数的测试结果 ($n=3$)

加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃取 次数	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				回收率 /%
		1	2	3	均值	
9.27	1	8.10	7.75	7.80	7.88	85.0
	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18.5	1	17.2	16.2	16.8	16.7	90.3
	2	0.4	0.4	0.4	0.4	2.2
	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
92.7	1	79.2	81.3	80.1	80.2	86.5
	2	2.0	2.1	2.2	2.1	2.3
	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

2.6 净化实验

2.6.1 固相萃取柱和洗脱溶剂的选择

分别选用 10 mL 正己烷/丙酮 ($V/V=5:1$)、10 mL 正己烷/二氯甲烷 ($V/V=1:1$)、10 mL 正己烷/乙酸乙酯 ($V/V=4:1$) 作为洗脱溶剂,比较弗罗里硅土柱和硅胶小柱对水中内吸磷的净化效果,结果见图 3。采用硅胶小柱净化时,内吸磷-O 和内吸磷-S 的回收率均优于弗罗里硅土柱的回收率;采用硅胶小柱作为净化柱,且采用正己烷/乙酸乙酯 ($V/V=4:1$) 作为洗脱溶剂,内吸磷-O 和内吸磷-S 的回收率均在 90% 以上。因此选用硅胶小柱作为净化柱,选用正己烷/乙酸乙酯 ($V/V=4:1$) 作为洗脱溶剂。

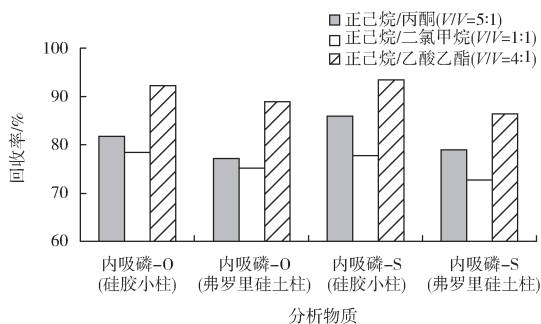


图 3 不同溶剂洗脱硅胶柱和弗罗里硅土柱中内吸磷的回收率对比

2.6.2 洗脱溶剂体积的选择

为确保硅胶小柱中的内吸磷被完全洗脱下来,用不同体积的正己烷/乙酸乙酯 ($V/V=4:1$) 洗脱同一样品,结果见图 4,当洗脱液的体积达到 10 mL 以上时,内吸磷-O 和内吸磷-S 的回收率基本不变,且均 >90%,因此洗脱液的体积选定为 10 mL。

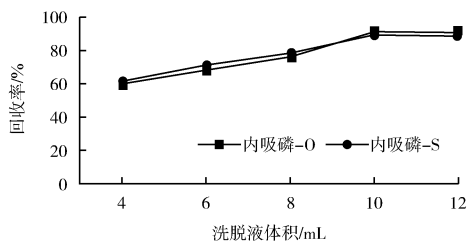


图 4 不同洗脱液体积对内吸磷的洗脱效果对比

2.7 方法的检出限与测定下限

选择预计方法检出限 2~5 倍响应值所对应浓度的样品进行重复平行测定 7 次,计算测定结果的标准偏差,按照公式 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限^[10] (n 为样品的平行测定次数; t 为自由度是 $n-1$,置信度为 99% 时的 t 值; S 为 n 次平行测定的标准偏差),得到内吸磷-O 方法检出限为 $0.30 \mu\text{g/L}$,测定下限为 $1.20 \mu\text{g/L}$,内吸磷-S 方法检出限为 $0.80 \mu\text{g/L}$,测定下限为 $3.20 \mu\text{g/L}$,均小于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[2] 中的标准限值 0.03 mg/L 。

2.8 方法的精密度与准确度

结合标准曲线的线性范围,分别对地表水、生活污水和工业废水这 3 种实际水体进行内吸磷-O 和内吸磷-S 的精密度和准确度实验,内吸磷-O 的质量浓度为 $1.24, 4.94$ 和 $24.7 \mu\text{g/L}$,内吸磷-S 的质量浓度为 $3.40, 13.6$ 和 $68.0 \mu\text{g/L}$,每个样品加标前后测定 6 次,计算加标回收率和相对标准偏差(表 5)。由表 5 可知,地表水、生活污水及工业废水样品中内吸磷-O 和内吸磷-S 的加标回收率分别为 $90.3\% \sim 104\%$ 和 $92.1\% \sim 94.9\%$,地表水、生活污水及工业废水样品中内吸磷-O 和内吸磷-S 的相对标准偏差分别为 $3.6\% \sim 9.2\%$ 和 $4.6\% \sim 8.7\%$,说明该方法的可操作性较强。

表 5 3 种实际样品中内吸磷-O 和内吸磷-S 加标测定的回收率和精密度 ($n=6$)

项目	内吸磷-O			内吸磷-S		
	地表水	生活污水	工业废水	地表水	生活污水	工业废水
加标量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.24	4.94	24.7	3.40	13.6	68.0
平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.12	4.59	25.8	3.13	12.9	63.7
加标回收率/%	90.3	92.9	104	92.1	94.9	93.7
相对标准偏差/%	3.6	6.7	9.2	5.2	4.6	8.7

3 结论

(1)优化了气相色谱法对水质中内吸磷的测定,该方法主要优点为:区分了水中的内吸磷-O和内吸磷-S,均能分别定量。

(2)采用二氯甲烷配制内吸磷-O和内吸磷-S标准曲线,线性关系良好;采用二氯甲烷作为萃取溶剂,萃取2次,效果较好,回收率>80%。

(3)内吸磷-O和内吸磷-S的方法检出限低,小于《GB 3838—2002》^[2]中规定的内吸磷标准限值0.03 mg/L;能有效将内吸磷-O、内吸磷-S与其他有机磷农药类干扰物分离。内吸磷-O方法检出限为0.30 μg/L,测定下限为1.20 μg/L,内吸磷-S方法检出限为0.80 μg/L,测定下限为3.20 μg/L。

(4)内吸磷-O标准曲线线性范围为0.124~2.47 mg/L,线性方程为 $y = 512.85x + 26.246$,相关系数为0.999 2;内吸磷-S标准曲线线性范围0.340~6.80 mg/L,线性方程为 $y = 768.18x + 16.108$,相关系数为0.999 8。

(5)地表水、生活污水及工业废水样品中内吸磷-O的相对标准偏差为3.6%~9.2%,加标回收率为90.3%~104%;内吸磷-S的相对标准偏差为4.6%~8.7%,加标回收率为92.1%~94.9%。

(6)该方法检出限低、标准曲线线性良好,精密度和准确度较好,适用于地表水、生活污水以及工业废水等不同水体中内吸磷的监测分析。

[参考文献]

- [1] 金瑞华. 农药基础知识[M]. 北京:科学普及出版社,1983.
- [2] 中华人民共和国国家标准. 地表水环境质量标准;GB 3838—2002[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法农药指标;GB/T 5750.9—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [4] U. S. EPA. Organophosphorus Compounds By Gas Chromatography Capillary Column Technique; Method 8141A[S]. 1994.
- [5] U. S. EPA. Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS); Method 8270C[S]. 1996.
- [6] U. S. EPA. Compound-independent elemental quantitation of pesticides by gas chromatography with atomic emission detection(GC/AED); Method 8085[S]. 2000.
- [7] U. S. EPA. The determination of organo-phosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater; Method 1657[S].
- [8] U. S. EPA. The determination of organophosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater; Method 614[S].
- [9] U. S. EPA. The determination of organophosphorus pesticides in Municipal and Industrial Wastewater; Method 622[S].
- [10] 中华人民共和国环境保护部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则; HJ 168—2010[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.

栏目编辑 谭艳 周立平