

岩溶地下水中微量有机氯、有机磷 农药的气相色谱测定

龚建中 车春玲

(山东省分析测试中心)

摘 要

报导了用电子捕获检测器,一次检出岩溶地下水中多种微量有机氯、有机磷农药的气相色谱快速分析法。本法以外标峰高法定量,有机氯的最低检出限为0.01ppb (α -666),有机磷的最低检出限为0.1ppb (DDVP)。在选择最佳分析条件基础上,进行了方法的精密性与准确度考察,结果表明,方法的平均回收率为88—106%,变异系数不大于13%,同时,对实际岩溶地下水样中微量农药组份进行了测定。

对于环境水域中有机氯、有机磷农药含量的分析,愈来愈受到人们的重视。国内对此已有许多报导^[3-9,11],但大多是对单一农药或同类农药组份含量的测定^[4-6],而对水中存在多种农药能同时进行它们含量的测定,则未见报导。

目前,水中微量多种农药含量的气相色谱测定,通常均采用高分子多孔小球吸附洗脱富集^[11]或液-液萃取^[6],然后进一步纯化、浓缩,并使用多种检测器进行检测。这样,不仅操作过程麻烦,而且准确度也较低。本文报导一种水中含有多多种有机氯和有机磷农药,能一次性进行检测的方法。方法对有机氯农药的最低检出限为0.01ppb (α -666),有机磷为0.1ppb (DDVP)。本方法具有简便、快速、灵敏、可靠等优点,测定结果符合岩溶地下水中农药含量分析的要求。

实 验 部 分

1. 仪器

SP-501型气相色谱仪(带电子捕获检测器,鲁南化工仪器厂)。

K·D浓缩器(上海玻璃仪器二厂)。

2. 试剂

苯(AR):用浓硫酸洗涤至硫酸层无色,蒸馏水洗至中性,无水硫酸钠干燥,再重蒸馏,收集中间馏份,并进行色谱检查,无干扰峰即可。

氯化钠(AR):经灼烧处理后使用。

无水硫酸钠(AR):用前在200℃温度下烘烤4h,密封保存备用。

农药标准品(色谱纯): α -666, β -666, δ -666, o,p' -DDT, 4049(西德进口), DDVP, 1605(天津农药厂), γ -666, p,p' -DDT, 乐果(成都农药厂)。

蒸馏水: 进行二次蒸馏, 收集中间馏份, 并做空白试验, 无干扰峰即可。

3. 测定步骤

3.1 气相色谱测定条件 1.5m $\times$ 4mm 玻璃柱(固定相为 1.5%OV-17+1.95% QF-1, 100-120目, Chromosorb W-HP)。测定前, 注入一定量乐果, 使其达到柱吸附饱和, 汽化温度230 $^{\circ}$ C; 柱温200 $^{\circ}$ C; 检测器温度200 $^{\circ}$ C; 载气高纯氮(北京氧气厂), 流速55ml/min, 柱前压力 2kg/cm 2 , 脉冲间隔75 μ s; 放大器 $10^2 \times 1/2$; 纸速 5mm/min; 进样量1—5 μ l。

3.2 校正曲线的绘制 先将农药标准品在十万分之一精密天平上准确称取一定的量, 用苯配成 1.00mg/ml 十种农药的原始标准溶液, 再以原始标准溶液用苯配成所需浓

表 1 标准液浓度(g/ μ l)

Table 1 Concentrations of standard solutions(g/ μ l)

浓 度 编 号	1	2	3	4	5	6	7
α -666							
β -666	5×10^{-12}	1×10^{-11}	2.5×10^{-11}	5×10^{-11}	1×10^{-10}	2.5×10^{-10}	5×10^{-10}
γ -666							
δ -666							
DDVP							
1605	5×10^{-12}	1×10^{-10}	2.5×10^{-10}	5×10^{-10}	1×10^{-9}	2.5×10^{-9}	5×10^{-9}
o,p' -DDT							
p,p' -DDT							
4049	5×10^{-10}	1×10^{-9}	2.5×10^{-9}	5×10^{-9}	1×10^{-8}	2.5×10^{-8}	5×10^{-8}
乐果							

度, 见表 1。

以表 1 中浓度和相应的色谱峰高绘制标准曲线, 见图 1。

由图可知, 在标准液所测浓度范围内, 各农药组份的峰高与其相应浓度成线性关系。

3.3 样品的处理和测定 水样用 20% 及 1% 氢氧化钠溶液调整至 pH 为 5—6, 加氯化钠, 用苯萃取。萃取液经无水硫酸钠干燥后, 以 K·D 浓缩器进行浓缩, 速度应控制在 1—2 滴/s, 浓缩液用苯稀释至一定体积, 取 1—5 μ l 进行气相色谱测定。

分析试样的同时, 应做标准样品的测定。在 500ml 二次蒸馏水中, 加入接近待测组份浓度的混合标准溶液, 按测定条件进行处理和测

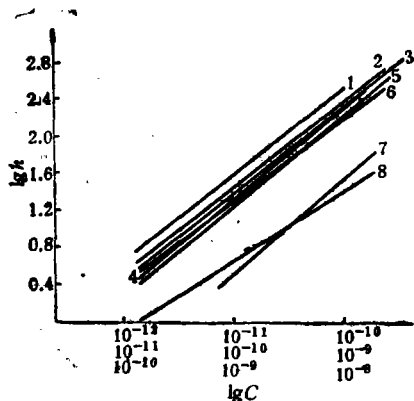


图 1 $\lg h$ - $\lg C$ 关系曲线

(1) α -666, (2) γ -666, (3) o,p' -DDT, (4)1605
(5) p,p' -DDT, (6)DDVP, (7)4049, (8) β -666
(9) δ -666 (与 4 重叠), (10)乐果 (与 3 重叠)

Fig.1 $\lg h$ - $\lg C$ relation

定。

3.4 定性、定量 主要根据被测农药组份与标准农药样品, 在相同情况下得到的保留时间定性。农药的典型色谱图如图 2 所示。

表 2 各农药组份保留时间及相对保留值

Table 2 Retention time and relative retention time of tested pesticides

组 分	苯 溶剂峰	DDVP	α -666	γ -666	β -666	δ -666	乐果	4049	1605	4,4'-DDE	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT
保留时间 (min)	0.3	0.77	1.98	2.50	3.00	3.40	4.10	5.70	6.90	8.40	11.90	15.80
相对保 留值		0.09	0.24	0.30	0.36	0.40	0.49	0.68	0.82	1.00	1.42	1.88

本法采用外标-峰高定量, 计算式如下:

$$C_x = \frac{C_i h_i}{h_i} = K h_i$$

式中, C_x : 试样中被测农药组份的含量 ($\mu\text{g/l}$),

C_i : 被测农药组份相对应的标准浓度 ($\mu\text{g/l}$),

h_i : 被测农药组份相对应的标样峰高 (mm),

h_x : 试样中被测农药组份的峰高 (mm),

K : $C_x - C_i$ 之相关因子 ($\mu\text{g/l/mm}$)

结果与讨论

1. 萃取条件的选择

岩溶地下水中农药含量甚微, 且所测试的十种农药组份的极性差别较大, 尤其是乐果, 其在水中溶解度甚大 (39g/l), 不易提取出来。因此, 为提高萃取乐果的效率, 我们做了如下条件试验。

1.1 萃取剂的选择 曾选用正己烷-氯化钠、乙醚、乙酸乙酯、苯-氯化钠等萃取剂进行试验。结果表明, 使用乙醚、苯-氯化钠时, 对提取乐果的效果较好, 但为安全起见, 选用了苯-氯化钠盐析法。

1.2 苯用量的试验 在 500ml 蒸馏水中, 加入 $0.1\mu\text{g}$ α -666, β -666, γ -666, δ -666; $1\mu\text{g}$ DDVP, 1605, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT 以及 $25\mu\text{g}$ 4049 和 $50\mu\text{g}$ 乐果, 再加 50g 氯化钠, 振荡 0.5h。结果表明, 苯用量在 60ml—100ml 间进行萃取时, 对各农药组份的提取回收率并无多大影响。

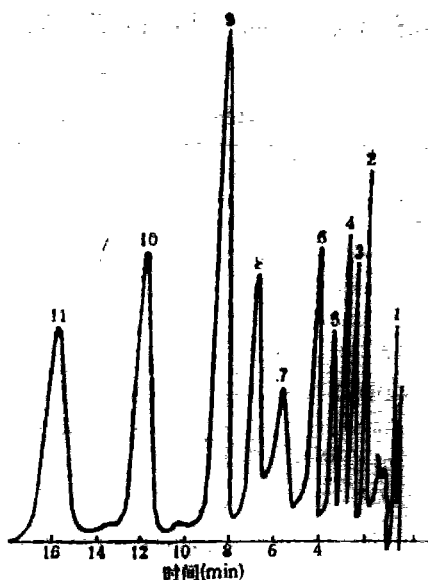


图 2 已知混合农药色谱图

(1) DDVP, (2) α -666, (3) γ -666, (4) β -666, (5) δ -666, (6) 乐果, (7) 4049, (8) 1605, (9) 4,4'-DDE, (10) *o,p'*-DDT, (11) *p,p'*-DDT

Fig.2 Chromatogram of a mixture containing tested pesticides

1.3 氯化钠用量的试验 使用 $3 \times 20\text{ml}$ 苯, 改变氯化钠的用量, 测各农药的回收率, 结果见图 3。

由图 3 可以看出, 增加氯化钠用量有利于农药的萃取, 特别是乐果。

1.4 pH 值的确定 水样中一般都加入一定量的硫酸或盐酸, 以防止有机磷农药的迅速分解。因此, 在水样处理过程中, 为提高农药的萃取效果, 经 pH 控制试验表明, 确认 pH 为 5—6 较好。

根据上述各试验, 确定最佳萃取条件为: 在使用 500ml 水样时, 加入 160g 氯化钠, 60ml 苯 (分三次), 振荡萃取, 每次 10min, pH 为 5—6。

2. 精密度与准确度测定

用二次蒸馏水做基体, 按表 3 所示组份加入量加入各农药, 以最佳萃取条件进行处理和测定, 结果见表 3。

从表 3 数据可看出, 对 ppb 级农药组份的测定, 其分析方法的精密度是符合要求的。

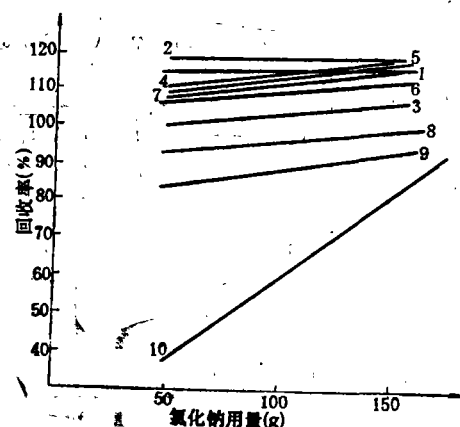


图 3 氯化钠用量对回收率的影响

(1) γ -666, (2) α -666, (3) β -666, (4)DDVP, (5) o,p' -DDT, (6) p,p' -DDT, (7) δ -666, (8)4049, (9)1805, (10)乐果

Fig.3 Effect of amount of sodium chloride on recovery

表 3 农药的精密度和准确度的测定结果*

Table 3 Results of precision and accuracy of tested pesticides

组 份	DDVP	α -666	γ -666	β -666	δ -666	乐 果	4049	1805	o,p' -DDT	p,p' -DDT
组份加入量 (μg)	1.00	0.10	0.10	1.00	0.10	25	10	1.00	1.00	1.00
测得平均值 (μg)	1.01	0.101	0.103	0.99	0.0995	23.44	9.21	1.01	1.03	1.06
平均回收率 (%)	101	101	103	99	99.5	86	94.5	101	103	106
标准偏差 σ	0.13	0.0077	0.0095	0.081	0.0075	1.93	0.71	0.068	0.069	0.078
变异系数 (%)	12.9	7.6	9.2	8.2	7.5	8.2	7.7	6.7	6.7	7.4

* 表中数据均为 10 次测定的平均值。

3. 方法考察实验

3.1 在自来水中添加 10 种农药组份, 进行回收实验。结果见表 4 (实验条件同表 3)。

表 4 指出, 本法的重现性和回收率均能满足分析的要求。

3.2 实际岩溶水样由“山东省地矿局水文地质总站济南分站”临时采样提供。农药组份的测定结果见表 5。农药分析色谱图见图 4。

表 4 自来水中添加农药组份的测定结果

Table 4 Analytical results of pesticides added to tap water

次 数	组 份									
	DDVP	α -666	γ -666	β -666	δ -666	乐果	4049	1605	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT
	加 入 量(μ g)									
	1.00	0.10	0.10	1.00	0.10	25	10	1.00	1.00	1.00
回 收 率 (%)										
1	106	94	96	88	89	101	91	91	92	92
2	108	98	96	84	87	101	91	100	102	103
3	99	97	94	80	111	97	113	109	122	116
4	90	83	82	82	83	106	91	86	88	87
平均回收率 (%)	101	93	92	84	93	101	96.5	97	101	99.5

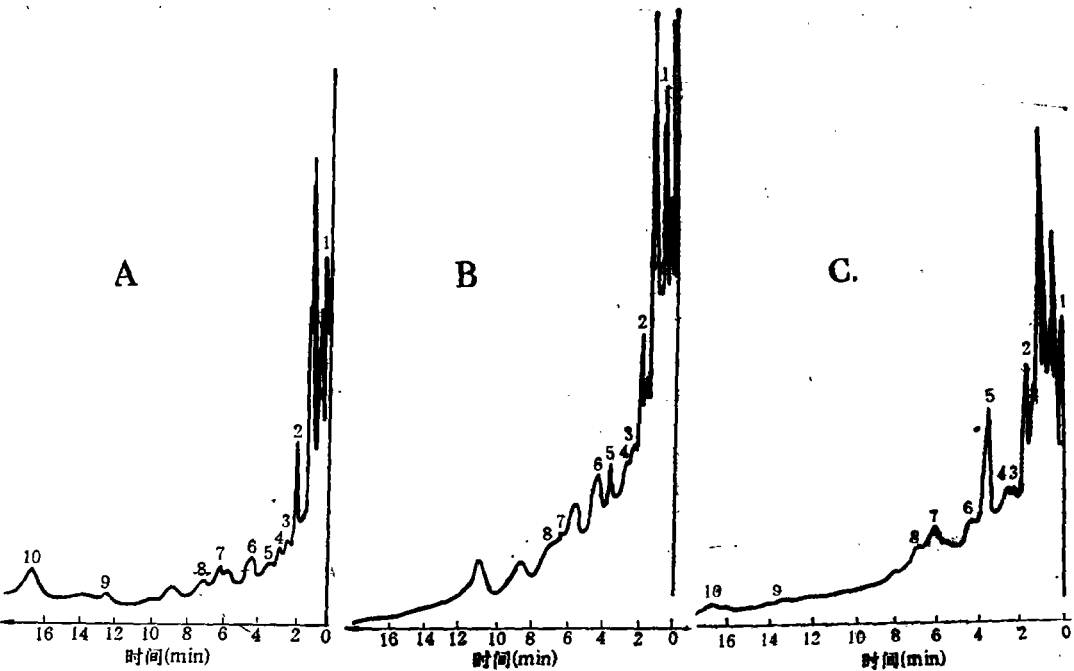


图 4 水中农药色谱图

A. 鸭旺口地热井 B. 济南大洞沟 C. 章丘四中

(1) DDVP (2) α -666 (3) γ -666 (4) β -666 (5) δ -666 (6) 乐果 (7) 4049 (8) 1605
(9) *o,p'*-DDT (10) *p,p'*-DDT

Fig. 4 Chromatogram of pesticides in water

表 5 岩溶水中各农药组份测定结果

Table 5 Analytical results of pesticides in karst ground water

水 样	农 药									
	DDVP	α -B66	γ -B66	β -B66	δ -B66	乐果	4049	1695	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT
	含 量 (PPb)									
济南趵突泉	1.76	0.16	0.05	0.64	0.13	未检出	未检出	0.28	未检出	0.04
章丘大蛇沟	4.10	0.12	0.07	0.94	0.05	8.27	1.16	0.03	0.01	0.08
章丘四中	1.70	0.08	0.04	0.56	0.11	4.36	2.63	0.10	未检出	0.04
济南杨家屯水厂	2.35	0.08	0.07	0.75	0.07	24.51	3.01	未检出	未检出	0.08
峨嵋山水厂(W ₃₇)	2.60	0.07	0.04	0.38	0.02	10.53	1.54	0.07	0.02	0.07
白鹤大队(J ₃₉)	3.50	0.10	0.05	0.56	0.02	20.06	1.27	0.04	0.06	0.08
大洞沟部队	2.13	0.05	0.03	0.42	0.04	9.02	0.10	0.02	未检出	未检出
鸭旺口地热井	2.20	0.06	0.03	0.38	0.02	4.49	1.52	0.08	0.04	0.13

致谢: 本工作得到山东省化学研究所孙传经高级工程师的指导, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 孙传经, 1979. 气相色谱分析原理与技术. 化工出版社, 139, 239, 295.
- [2] 樊德方, 1982. 农药残留量分析与检测. 上海科技出版社, 93, 116.
- [3] Bijlbeet H A, Angeletti G, 1981. Analysis of Organicmicro-Pollutants in Water. Dordrecht: Holland/Boston:U.S.A/Londow:England, Reidel D, 264
- [4] 化工部化学农药监测中心, 1984. 全国农药分析研究报告会论文汇编, 169, 810.
- [5] “环境污染分析方法”科技协作组, 1982. 环境污染分析方法. 科学出版社, 313—329
- [6] 中国化学会, 1985. 第五次全国色谱学术报告会论文集(上册), 310, 318.
- [7] 中华人民共和国国家进出口商品检验局, 1986. 农药残留量的气相色谱法. 中国对外经济贸易出版社, 339.
- [8] 日本分析化学会北海道分会, 孙铁岩等译, 1979. 水的分析. 中国建筑工业出版社, 308.
- [9] 中国科学院化学研究所气相色谱组, 1976. 化学通报, (2):46—51.
- [11] Brian D R, Roberi J W, & Alfres Y C, 1974. J. Ass. Cff Anal. Chem., 57(5):1033—1042
- [11] 薛俊英, 1984. 树脂富集法测定饮用水中农药, 环境化学, 3 (2) 1-43

1988年4月26日收到。

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TRACE ORGANOCHLORINE AND ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES IN KARST GROUNDWATER BY GAS CHROMATOGRAPHY

Guang Jianzhong Che Chunling
(Shandong Analysis and Measurement Center)

ABSTRACT

A gas chromatographic method for simultaneous determination of micro-amounts of a number of organochlorine and organophosphorus pesticides in karst groundwater has been proposed. The analyses were performed on a conventional gas chromatograph equipped with an electron-capture detector. With an external standard procedure for quantification, the minimum detectable level can reach 0.01 ppb for α -666, and 0.1 ppb for DDVP. The method gives rise to a precise and accurate result, with a average recovery of 86—106%, and a variation coefficient of not higher than 13% for the pesticides tested. It has been used for the determination of pesticides in real samples of karst groundwater.