

HZ-HJ-SZ-0061

水质—有机磷农药的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于地面水、地下水及工业废水中甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫的测定。

本方法用三氯甲烷萃取水中上述农药，用带有火焰光度检测器的气相色谱仪测定。在测定敌百虫时，由于极性大、水剪性强，用三氯甲烷萃取时提取率为零，故采用将敌百虫转化为敌敌畏后再进行测定的间接测定法。

本方法对甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫的检出限为 10^{-9} ~ 10^{-10} g，测定下限通常为 5×10^{-4} ~ 10^{-5} mg/L。当所用仪器不同时，方法的检出范围有所不同。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体

- a. 载气：氮气，纯度 99.9%，用装 5Å 分子筛净化管净化。
- b. 燃烧气：氢气，纯度 99.9%，用装 5Å 分子筛净化管净化。
- c. 助燃气：空气，用装 5Å 分子筛净化管净化。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

2.2.1 色谱标准物：甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫，纯度均为 95%~99%。

2.2.2 三氯甲烷(CHCl_3)：分析纯。

2.2.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4)：分析纯。

2.2.4 氢氧化钠(NaOH)：分析纯。

2.2.5 盐酸(HCl)：分析纯， $\bar{n}=1.19\text{g/mL}$ 。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物参考 3.4 条有关内容。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：三氯甲烷(2.2.2)。

3 仪器

3.1 仪器型号：配备有火焰光度检测器的气相色谱仪。

3.2 记录器：与仪器相匹配的记录仪。

3.3 检测器

3.3.1 类型：火焰光度检测器。

3.3.2 器件的特性：火焰光度检测器采用磷滤光片，所用光电倍增管高压及高阻通常分别为 675V 和 $10^7 \Omega$ 。

3.4 色谱柱

3.4.1 色谱柱类型及特征

硬质玻璃填充柱，长 2m，内径 4mm。

3.4.2 色谱柱的预处理

经水冲洗后，将玻璃柱管内注满洗液浸泡 2h(必要时可将洗液温热效果更好)，然后用自来水冲洗至中性，蒸馏水冲洗烘干后进行硅烷化处理：将 6%~10%的二氯二甲基硅烷—甲醇溶液注满玻璃柱管浸泡 2h，然后用甲醇清洗至中性，烘干备用。

3.4.3 填充物

3.4.4.1 载体

白色酸洗硅烷化硅藻土担体(0.15~0.20m/m)。

3.4.4.2 固定液

a. 名称及化学性质：二甲基硅油(DC—200)，聚氟代烷基硅氧烷(QF—1)，最高使用温度 250℃。

b. 液相载荷量：DC—200 为 5%，QF—1 为 7.5%。

c. 涂渍固定液的方法：根据担体的重量称取一定量的固定液，溶在三氯甲烷中，待完全溶解后，倒入盛有担体的烧杯中，再向其中加入三氯甲烷至液面高于 1~20m，摇匀后浸 2h，然后在通风柜中用红外灯将溶剂挥发干(在挥发时须不断摇动容器，以使固定液涂渍均匀)，再置于 120℃烘箱中放置 4h 后备用。

3.4.4.3 色谱柱的填充方法

将色谱柱的尾端(接检测器一端)用硅烷化玻璃棉塞住，接真空泵，另一端通过软管接一漏斗，开动真空泵后将固定相徐徐倾入色谱柱内，并轻轻拍打色谱柱，使固定相在色谱柱内填充紧密，至固定相不再抽入柱内为止，装填完毕后用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。

3.4.4.4 色谱柱的老化

将填充好的色谱柱装机通氮气，以 100℃为起点，每 2h 上升 20℃的速度至 230℃连续老化 24h(老化时色谱柱应和检测器断开，以免污染检测器)。

3.4.5 柱效能和分离度

总分离效能指标：

对硫磷、马拉硫磷 $K_1=28.08$

马拉硫磷、甲基对硫磷 $K_1=10.52$

甲基对硫磷、乐果 $K_1=28.60$

乐果、敌敌畏 $K_1=57.75$

难分离物质对马拉硫磷、甲基对硫磷的峰高分离度 0.9。

3.5 试样预处理时使用的仪器

3.5.1 样品瓶：1L 的玻璃磨口瓶。

3.5.2 蒸发浓缩器：K—D 式。

3.5.3 分液漏斗：250mL、500mL。

3.5.4 水浴锅。

3.5.5 微量注射器：10 μ L。

3.5.6 继电器及接点温度计。

3.5.7 pH 计

4 试样制备

4.1 样品性质

水样，在水中有有机磷农药不太稳定，易降解。

4.2 水样采集及贮存方法

用玻璃磨口瓶(3.5.1)采集产品，在采样前用水样将取样瓶冲洗 2~3 次。水样应在弱酸性状态下保存，因敌敌畏及敌百虫易降解，应尽快分析，其余四种有机磷农药的水样可在 4℃冷藏箱中保存三天。

4.3 试样的预处理

4.3.1 甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏的测定

摇匀样品并经过滤去除机械杂质，取试样 100mL(或视水质而定)于 250mL 烧杯中，调 pH 至 6.5，然后将试样转移至 250mL 分液漏斗中，用三氯甲烷萃取三次，每次三氯甲烷用量 5mL(相比为 1:20)，振摇 5min，静置分层。合并三氯甲烷，收集水层。将合并后的三氯甲烷经无水硫酸钠脱水后，供测定用。无水硫酸钠脱水柱内径 1cm，长 15cm，无水硫酸钠段 8cm。

如三氯甲烷层中有机磷农药含量太低，在最小检出量以下，则需经 K—D 浓缩器浓缩至所需体积后再进行测定。如三氯甲烷层中有机磷农药含量太高，则需少取试样或试样经稀释后再进行萃取。

4.3.2 敌百虫的测定

将 4.3.1 收集的水层调 pH 至 9.6 后，倒入 250mL 锥形瓶中，盖好瓶塞，置于 50℃ 的水浴锅中进行碱解，不断摇动锥形瓶。15min 后取出锥形瓶，冷至室温后，调 pH 至 6.5，将此溶液转移至 250mL 分液漏斗中，以下操作同 4.3.1。

注：在试样预处理时，仅用 pH 计调节，不能用 pH 试纸代替。

5 操作步骤

5.1 仪器的调整

5.1.1 汽化室温度：240℃

5.1.2 柱箱温度：170℃

5.1.3 检测器温度：230℃

5.1.4 载气流速：60mL/min

5.1.5 氢气流速：160mL/min

5.1.6 记录器纸速：4 mm/min

5.1.7 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器的衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法

外标法。

5.2.2 标准样品

5.2.2.1 使用次数：使用标准样品周期性的重复校准。视仪器的稳定性决定周期长短，一般可在测定三个试样后校准一次。

5.2.2.2 标准样品的制备

a. 储备溶液：以三氯甲烷(2.2.2)为溶剂，准确称取一定量的色谱纯标准样品(2.2.1)，准确至 0.2mg，分别配制浓度为 2.5mg/mL 的甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷储备溶液；浓度为 0.75mg/mL 的敌敌畏储备溶液；浓度为 5.0mg/mL 的乐果储备溶液。敌敌畏储备溶液在 4℃ 可存放两个月，其余可存放半年。

b. 中间溶液的配制：移取一定时的储备溶液(a)，用三氯甲烷做稀释剂，分别配制成浓度为 50 μ g/mL 的甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷中间溶液；浓度为 7.5 μ g/mL 的敌敌畏中间溶液；浓度为 100 μ g/mL 的乐果中间溶液。

c. 标准工作溶液的配制：根据检测器的灵敏度及所测水样浓度，分别等体积移取中间溶液(b)，于同一容量瓶中，用三氯甲烷做稀释剂，配制所需浓度的标准工作溶液，在 4℃ 可存放半个月。

5.2.2.3 气相色谱中使用标准样品的条件

a. 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值；

b. 调节仪器的重复性条件：一个样品连续注射进样两次，其峰高相对偏差不大于 5%，即认为仪器处于稳定状态。

c. 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准：

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} E_i \dots \dots \dots (1)$$

式中： X_i —试样中组分 i 的含量，mg/L；
 A_i —试样中组分 i 的峰高，cm；
 A_E —标准溶液中组分 i 的峰高，cm；
 E_i —标准样品中组分 i 的含量，mg/L。

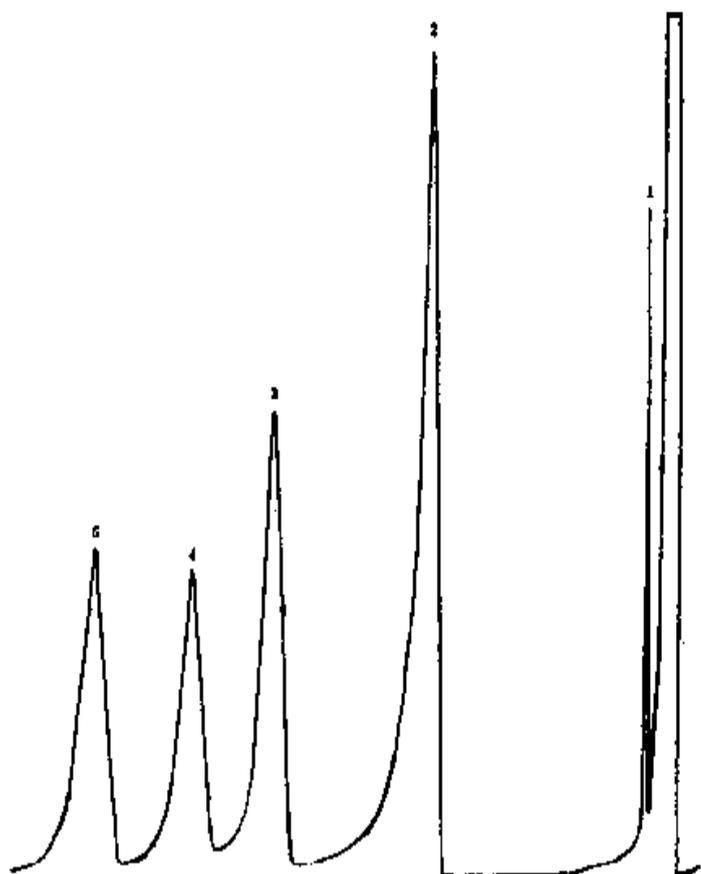
5.3 试验

5.3.1 进样

- a. 进样方式：注射器进样。
- b. 进样量：一般进样量 5 μ L，最大进样量 10 μ L。
- c. 操作：用清洁注射器(3.5.5)在待测样品中抽吸几次后，抽取所需进样体积，迅速将注射器中样品注进色谱仪中，并立即拔出注射器。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图(见下图)



标准色谱图

1—敌敌畏(敌百虫)，2—乐果，3—甲基对硫磷，4—马拉硫磷，5—对硫磷

5.4.2 定性分析

- a. 组分的出峰次序：敌敌畏(敌百虫)、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷。
- b. 保留时间：

敌敌畏	1min
乐果	10min
甲基对硫磷	13min 8s
马拉硫磷	20min
对硫磷	24min 15s

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰的测量

以峰的起点和终点连线做为峰底，从峰高极大值对时间轴作垂线，从峰顶至峰底间的线

段即为峰高。

5.4.3.2 计算

5.4.3.2.1 甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏含量的计算：

$$c_i = \frac{c_{i\text{标}} h_i V_1 V_2}{h_{i\text{标}} V_3 V_4} K \dots\dots\dots (2)$$

式中： c_i —试样中农药含量，mg/L；
 $c_{i\text{标}}$ —标样中农药含量，mg/L；
 h_i —试样中农药峰高，cm；
 $h_{i\text{标}}$ —标样中农药峰高，cm；
 V_1 —标样进样体积， μ L；
 V_2 —提取液体积，mL；
 V_3 —试样进样体积， μ L；
 V_4 —被提取的水样体积，mL
 K —试样稀释因子。

5.4.3.2.2 敌百虫含量的计算

$$c = \frac{c_1}{0.86} \dots\dots\dots (3)$$

式中： c —试样中敌百虫含量，mg/L；
 c_1 —试样中由敌百虫转化生成的敌敌畏含量，mg/L；
 0.86—敌敌畏、敌百虫分子量之比。

6 结果计算

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法

根据计算公式计算出出现组分的含量，结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度及准确度(见表 1)

五个实验室分析含敌敌畏 0.104mg/L、乐果 1.38mg/L、甲基对硫磷 0.81mg/L、对硫磷 1.31mg/L、乙基硫磷 0.77 mg/L 统一样品，其重复性相对标准偏差和再现性相对标准偏差分别列于表 1。

表 1 精密度及准确度

农药	样品浓度 mg/L	精密度				准确度
		重复性		再现性		加标回收率 (%)
		标准偏差	相对标准偏差 (%)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	
敌敌畏	0.1	0.18	4.8	0.22	5.4	101.3
乐果	1.29	0.60	4.3	0.82	2.7	92.2
甲基对硫磷	0.78	0.50	3.2	1.22	3.4	99.0
马拉硫磷	1.21	0.48	4.3	0.76	5.2	97.2
对硫磷	0.77	0.42	3.8	0.51	1.1	99.8
敌百虫						98.1

6.2.3 检出限及测定下限(见表 2)

仪器灵敏度调至最高时，产生色谱峰高于 2 倍噪音时的进样量作为仪器的检出限。

表 2 检出限及测定下限

农药	检出限 (g)	测定下限 (mg/L)
敌敌畏	4.0×10^{-10}	6.0×10^{-5}
敌百虫	3.4×10^{-10}	5.1×10^{-5}
乐果	3.8×10^{-9}	5.7×10^{-5}
甲基对硫磷	2.8×10^{-9}	4.2×10^{-5}
马拉硫磷	4.3×10^{-9}	6.4×10^{-5}
对硫磷	3.6×10^{-9}	5.4×10^{-5}

7 参考文献

GB 13192-1991。