

气相色谱法测定饮用水及其源水中灭草松和 2, 4-滴

周 珊*, 雒丽娜, 马腾蛟, 赵立文

(北京市疾病预防控制中心, 北京 100013)

摘 要:采用气相色谱 ECD 检测器同时分离检测水中灭草松和 2, 4-滴两种农药。水样中灭草松和 2, 4-滴在酸性条件下经乙酸乙酯萃取, 然后用碘甲烷溶液酯化, 生成较易挥发的甲基酯类衍生物, 用毛细管气相色谱-电子捕获检测器分离测定。对衍生方式、温度和时间进行了优化, 分别使用 ECD 和 FPD 检测器测定灭草松, 而 ECD 检测灵敏度高。本法的最低检测质量浓度为灭草松 0.15 $\mu\text{g/L}$, 2, 4-滴 0.050 $\mu\text{g/L}$ 。方法灵敏度和精密度均满足分析要求。

关键词:灭草松; 2, 4-滴; 水源水和饮用水; 气相色谱法

中图分类号: O65 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2007)03-084-04

灭草松(bentazone), 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, 相对分子质量 240.28。是触杀性兼有内吸性的除草剂, 主要用于水旱田多种农作物防治和除去阔叶杂草和莎草科杂草。灭草松为低毒或中等毒性。大鼠的经口 LD_{50} 为 1220 mg/kg。国家生活饮用水卫生规范中, 规定灭草松的限量为 0.3 mg/L。2, 4-滴(2, 4-滴 dichloro-phenoxycetic acid), 分子式 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$, 相对分子质量 221.18, 是最早研制成功的选择性除草剂。它于 1946 年开始使用, 之后迅速成为全球应用最为广泛的除草剂。时隔近 60 年, 至今仍是北美第三大广泛使用的除草剂, 且在世界范围内应用最广。高浓度的 2, 4-滴可以影响中枢神经, 产生腿部僵硬、运动系统失衡、乏力、厌食、昏迷等症状。长期口服暴露对研究动物血液及肝肾产生不良影响。有报道称 2, 4-滴暴露与动物肿瘤发病率增高有关, 但是美国 EPA 尚未把 2, 4-滴归类到致癌物质。国家生活饮用水卫生规范中, 规定 2, 4-滴的限量为 0.03 mg/L。

目前国内有关灭草松和 2, 4-滴的检测方法主要为气相色谱法, 使用电子捕获检测器(ECD)或火焰光度检测器(FPD, 硫滤光片)进行分析定量。2001 年中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司编制的生活饮用水卫生规范相关方法使用重

氮甲烷进行衍生, 方法灵敏度高, 但是试剂毒性大, 且反应条件苛刻, 不易重复。美国 EPA 的相关检测方法包括气相色谱法、液相色谱法和液相色谱-质谱联用法等。本法选用碘甲烷对样品进行衍生, 气相色谱-电子捕获检测器进行分离定量。试剂毒性小, 反应条件温和, 重复性好, 且灵敏度满足生活饮用水分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国安捷伦公司 GC6890N 气相色谱仪, 电子捕获检测器(ECD), 色谱柱: 30 m $\times$ 0.25 μm $\times$ 0.25 mm i.d. HP-1701 石英毛细管柱样品容器: 全玻采样瓶, 容积 200~250 mL, 使用前用稀 HNO_3 (1+9) 浸泡处理, 纯水冲净, 并于 180 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘烤 1~2 h 备用; 容量瓶: 10、100 mL; 试剂瓶: 无色及棕色; 比色管: 50 及 100 mL; 分液漏斗: 50 及 500 mL; 超声波清洗器。

ϕ (碘甲烷) = 10%: V(碘甲烷) V(二氯甲烷) = 1:9, 此溶液现用现配。

四丁基硫酸氢铵 (0.1 mol/L) 和 NaOH (0.5 mol/L) 混合溶液: 分别称取 6.8 g 四丁基硫酸氢铵和 4 g NaOH, 溶于 200 mL 纯水, 混合均匀。

HNO_3 ($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$): 优级纯。

* 收稿日期: 2006-03-31; 修订日期: 2006-07-12

作者简介: 周 珊 (1966-), 女, 副主任技师

H_3PO_4 (0.5 mol/L)。

无水硫酸钠: 分析纯, 于 600 °C 马弗炉中灼烧 4 h 后置于干燥器中备用。

灭草松 (纯度 99 %; 灭草松标准贮备液 (1.0 mg/mL): 准确称取 0.1010 g 灭草松, 用丙酮溶解, 定容于 100 mL 容量瓶。

2, 4- 滴 (纯度 99.4 %); 2, 4- 滴标准贮备液 (1.0 mg/mL): 准确称取 0.1006 g 2, 4- 滴, 用丙酮溶解, 定容于 100 mL 容量瓶。

丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷均为分析纯; 水为纯水。

1.2 样品处理方法

1.2.1 水样采集和保存 于 250 mL 采样瓶中加入约 1.1 mL 的 HNO_3 , 使采样后溶液的 $\text{pH} < 1$, 样品充满采样瓶, 置于 4 °C 冰箱保存, 尽快测定。

1.2.2 水样预处理 准确量取水样 ($\text{pH} < 1$) 200 mL 于 500 mL 分液漏斗中, 用 50 mL 乙酸乙酯萃取 3 次, 使乙酸乙酯和水溶液充分混合振荡, 静置分层, 合并有机相, 氮吹浓缩至干。

1.2.3 衍生 将 1.2.2 的残留物用少量二氯甲烷溶解并转入 50 或 100 mL 比色管, 加入 10 mL 碘甲烷-二氯甲烷和 10 mL 四丁基硫酸氢铵-NaOH 溶液, 超声反应 50 min。加冰水控制反应温度在 10 ~ 20 °C 之间。反应完成后, 转移反应液至 50 mL 分液漏斗, 分层, 收集有机相。水相再用 10 mL 二氯甲烷萃取, 合并有机相, 用适量的 0.5 mol/L H_3PO_4 洗涤, 然后有机相用无水硫酸钠干燥, 氮吹浓缩至干, 正己烷定容至 1 mL。

1.3 分析方法

1.3.1 校准溶液制备 标准溶液中间液: 分别移取灭草松及 2, 4- 滴标准贮备液 (1.0 mg/mL) 各 10 ~ 100 mL 容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 混匀, 获得混合中间液 ($\rho = 100.0 \mu\text{g/mL}$), 置于 4 °C 冰箱保存备用。

标准使用液: 移取 10 mL 中间液 ($\rho = 100.0 \mu\text{g/mL}$) 至 100 mL 容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 混匀, 获得混合标准使用液 ($\rho = 10.0 \mu\text{g/mL}$)。

工作曲线: 分别吸取标准使用液 ($\rho = 10.0 \mu\text{g/mL}$) 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 mL, 制

成标准系列。将溶剂挥干, 再按 1.2.3 衍生步骤进行衍生, 最终定容体积 1 mL, 进样 1 μL , 注入色谱仪。以峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 绘制工作曲线。(工作曲线质量浓度为 $\rho = 0.50, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 \mu\text{g/mL}$, 相当于水中质量浓度 $\rho = 2.5, 5.0, 10, 15, 20, 25 \mu\text{g/L}$)。

1.3.2 仪器参数及操作条件 气化室温度: 250 °C; 色谱柱升温程序: 起始温度 150 °C, 保持 2 min, 升温速率 10 °C/min, 最终温度 250 °C, 保持 1 min; ECD 检测器, 温度 260 °C; 载气: 氮气, 流量 1.5 mL/min, 线速 40 cm/s; 分流比 10 : 1; 尾吹气 45 mL/min; ECD 检测器。

2 结果与讨论

2.1 实验条件选择

2.1.1 衍生方式 选用了恒温水浴和超声提取两种衍生方式。经比较发现恒温水浴温度控制比较均匀, 但是衍生剂与待测物质不易充分反应, 而超声提取的温度不如恒温水浴法易控制, 但是衍生效果更佳, 灵敏度和稳定性更好, 因此选定超声提取方式对样品进行衍生。

2.1.2 衍生时间和衍生温度 于固定温度下, 分别选择 30、40、50、60 min 进行衍生, 实验结果表明 50 min 提取效果最佳, 灵敏度和稳定性更好, 因此选定 50 min 的衍生时间。衍生温度影响反应进行的程度及结果, 在实验过程中, 需要严格控制, 需加冰水控制反应温度在 10 ~ 20 °C。

2.1.3 检测器选择及色谱条件优化 在相同操作条件下, 分别选用 ECD 和 FPD 检测器对灭草松进行测定, 结果表明, ECD 检测器更为灵敏, 并且考虑到本法为灭草松和 2, 4- 滴同时测定, 而 2, 4- 滴在 FPD 上没有响应, 因而选用 ECD 检测器测定两种化合物。

综合考虑化合物的出峰时间和峰形, 对升温程序、载气流速和进样方式进行优化, 最后选定气相色谱条件如 1.3.2 中所述。在此条件测定灭草松和 2, 4- 滴标样, 所得标准色谱图如图 1 所示, 各自保留时间为: 2, 4- 滴 7.73 min; 灭草松 10.93 min。

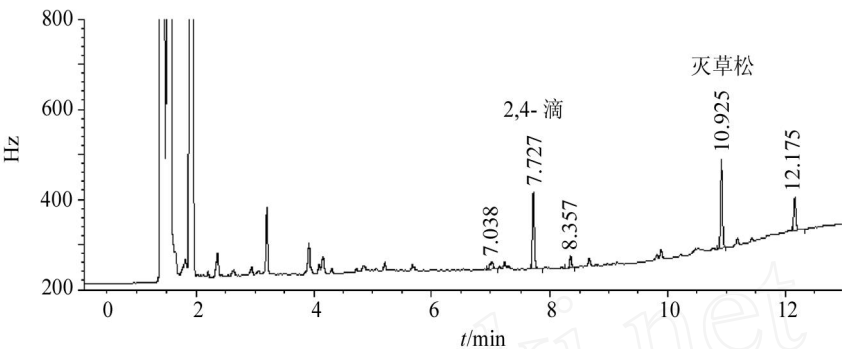


图 1 标准色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard

2.2 线性范围

ECD 检测器的线性范围在两个数量级以内。
本法在 0.50 ~ 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内配制标

准系列，取水样 200 mL，相当于质量浓度范围 $\rho = 2.5 \sim 25 \mu\text{g/L}$ ，结果如表 1 所示，两种化合物线性相关系数良好。

表 1 标准工作曲线和峰面积关系

Tab. 1 Relationship between standard concentration and peak area

$\rho/(\mu\text{g/mL})$	峰面积						r
	0.50	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
灭草松	71.8	200	392	627	856	1018	0.9987
2, 4 - 滴	86.8	293	559	845	1105	1420	0.9990

2.3 标准加入回收实验

在 200 mL 水样中加入 1.0 μg 和 0.5 μg 标准，
相当于标准质量浓度为 $\rho = 5.0 \mu\text{g/L}$ ，和 $2.5 \mu\text{g/L}$ ，

按照规定操作步骤进行衍生及其它处理，最终以正己烷定容至 1.0 mL，进样 1 μL 进行分析。7 次测定的回收率结果如表 2 所示。

表 2 回收率实验结果

Tab. 2 Experimental results of recovery

化合物	加标浓度 $\rho/(\mu\text{g/L})$	测得浓度 $\rho/(\mu\text{g/L})$				回收率 / %				平均回收率 / %
灭草松	2.5	2.04	2.16	2.32	2.06	81.6	86.4	92.8	82.4	81.6 ~ 93.2
		2.33	2.14	2.22		93.2	85.6	88.8		
	5.0	4.18	4.25	4.59	4.93	83.6	85.0	91.8	98.6	83.6 ~ 98.6
		4.75	4.82	4.37		95.0	96.4	87.4		
2, 4 - 滴	2.5	2.34	2.10	2.44	2.06	93.6	84.0	97.6	82.4	81.6 ~ 97.6
		2.14	2.04	2.32		85.6	81.6	92.8		
	5.0	4.55	4.27	4.68	4.96	91.0	85.4	93.6	99.2	85.4 ~ 99.2
		4.35	4.72	4.64		87.0	94.4	82.8		

2.4 精密度

准确配制 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液，准确量取

1.0 和 0.20 mL，加入到 200 mL 水样中，相当于质量浓度 5.0 和 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，并按照规定操作步骤进行

衍生及其它处理,最终以正己烷定容至 1.0 mL,进样 1 μ L 进行分析。7 次平行测定的精密度结果如表 3 所示。

2.5 检出限

将工作曲线中 1.0 μ g/mL 的标准溶液逐步稀释并进行测定,在水样体积 200 mL、衍生后最终

定容体积 1 mL,最高进样体积 3 μ L 的条件下,以 > 10 倍信噪比为标准,测得方法的最低检出量分别为灭草松 0.1 ng,2,4 滴 0.03 ng,最低检测质量浓度分别为灭草松: $\rho = 0.15 \mu\text{g/L}$ (0.1 ng/3 μ L $\times 1000 \times 1/200$) 和 2,4-滴: $\rho = 0.050 \mu\text{g/L}$ (0.03 ng/3 μ L $\times 1000 \times 1/200$)。

表 3 精密度实验结果
Tab. 3 Experimental results of precision

样品	$\rho/(\mu\text{g/L})$	峰面积响应值							RSD / %
		1	2	3	4	5	6	7	
灭草松	2.5	80.5	83.8	96.4	88.7	85.4	90.3	82.5	6.3
	5.0	157	168	191	170	182	185	175	6.6
2,4-滴	2.5	98.2	105	112	108	110	99.4	107	4.9
	5.0	195	203	197	198	219	223	205	5.4

参考文献

[1] 农业部农药检定所编.《农药残留量实用检测方法手册》.北京:中国农业科技出版社,1995,394

[2] 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司编制.生活饮用水卫生规范,2001,358

Determination of bentazone and 2,4-D in drinking water and source water by gas chromatography

ZHOU Shan^{*}, LUO Li-na, MA Teng-jiao and ZHAO Li-wen (Department of Central Laboratory, Beijing Municipal Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013), Fenxi Shiyanshi, 2007, 26(3): 84 ~ 87

Abstract: Bentazone and 2,4-D herbicides in drinking water and source water were determined by gas chromatography with ECD detector. Acetic acetate was used to extract these two herbicides, followed by derivation with iodine methane. Derivation method, temperature and time were optimized. Both ECD and FPD were both used to determine bentazone, showing that ECD has higher sensitivity. The lowest detectable concentration of bentazone and 2,4-D is 0.15 $\mu\text{g/L}$ and 0.050 $\mu\text{g/L}$ respectively.

Keywords: Bentazone; 2,4-D; Source water and drinking water; Gas chromatography