

固相萃取 ——气相色谱法测定水中甲胺磷

李冬梅, 王 洋, 龙 霄

(国家城市供水监测网大连监测站, 辽宁 大连 116021)

摘要: 水样中的甲胺磷经全自动固相萃取技术吸附、洗脱后, 用毛细管柱气相色谱—火焰光度检测器分离、测定。结果表明, 选用 Oasis HLB 小柱萃取, 乙酸乙酯洗脱, 在 2mL/min 的过水速率下取得了良好的回收率。方法的线性范围为 0.25~4.0mg/L, r 为 0.99957, 回收率为 87.6%~98.8%, 相对标准偏差为 2.54%~7.26%, 方法检出限为 0.24 μ g/L, 本方法易于操作、重现性好, 可用于水中痕量甲胺磷的测定。

关键词: 固相萃取; 甲胺磷; 气相色谱

中图分类号: O657.7+1

文献标识码: A

甲胺磷 (Methamidophos, O, S-二甲基氨基硫代磷酸酯) 是一种高效高毒的有机磷杀虫剂。由于其毒性强, 在日本等部分国家已禁用, 我国从 2008 年起亦公告停止其生产及使用。目前, 关于甲胺磷的检测主要集中在植物类产品中, 水体中甲胺磷检测的相关报道较少。2005 年 6 月 1 日开始实施的《城市供水水质标准》中将甲胺磷列为检测项目, 但相应的标准检测方法尚未出台。本文采用操作简单、省时、省力、易于自动化的固相萃取技术浓缩提取水中的甲胺磷, 以气相色谱—火焰光度检测器测定甲胺磷, 能够满足水中痕量甲胺磷的测定要求。

1 实验部分

1.1 仪器设备

Agilent 7890A 气相色谱仪, 带火焰光度检测器 (FPD-P); Zymark Autotrace 全自动固相萃取仪; TurboVap LV 氮吹浓缩仪; Waters Oasis HLB 固相萃取小柱 (200mg/6mL)。

1.2 试剂材料

甲胺磷标准物质为 1.00mg/mL (甲醇, 中国计量科学研究院); 甲醇、乙酸乙酯均为色谱纯; 盐酸、氢氧化钠均为分析纯。

1.3 色谱条件

色谱柱: DB-5ms 石英毛细管色谱柱 (30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 μ m); 进样口温度为 220 $^{\circ}$ C, 不分流进样; 采用程序升温 60 $^{\circ}$ C 保持 1min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C, 以 4 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C; 柱流量为 1.5mL/min, 恒流模式; 检测器温度 250 $^{\circ}$ C; 氢气流速 75mL/min, 空气流速 100mL/min, 尾吹气流速 60mL/min; 进样量 1 μ L。

1.4 样品前处理

1.4.1 萃取: 依次用 5mL 乙酸乙酯、5mL 甲醇、5mL 去离子水活化、淋洗 Oasis HLB 固相萃取小柱, 用 0.1mol/L 的氢氧化钠或盐酸调节水样 PH 值为近中性, 将 100mL 水样以 2mL/min 的流速通过 Oasis HLB 柱, 氮吹 15min, 以除去柱中残留的水分。

1.4.2 洗脱: 富集柱用 10mL 乙酸乙酯洗脱, 洗脱液收集在尖底浓缩瓶中, 用氮吹浓缩仪在 52 $^{\circ}$ C 水浴下氮吹浓缩至 1mL 以下, 乙酸乙酯定容至 1mL, 供测定用。

2 结果与讨论

2.1 回归方程和检出限

取甲胺磷标准系列溶液 (浓度为 0.25、0.50、1.00、2.00、

4.00mg/L), 按 1.3 的色谱条件测定相应的峰面积 A , 绘制标准曲线, 线性范围是 0.25~4.0mg/L, 回归方程为 $A=104.55887C+3.23422$, 相关系数 $r=0.99957$ 。

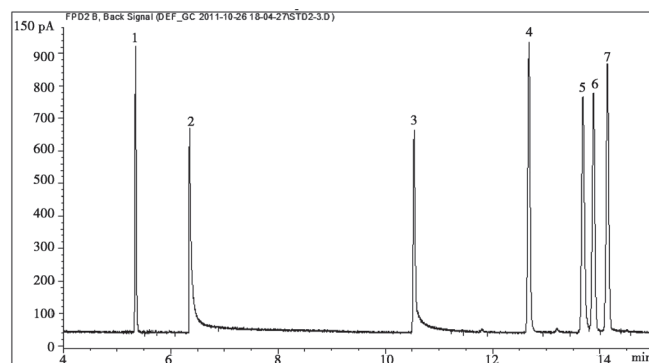
配制 0.25mg/L 的甲胺磷标准溶液, 重复测定 7 次, 按照公式 $MDL = SD \times t(n-1, 1-\alpha = 0.99)$ 进行计算。式中 n = 样品重复测量的次数, SD 为 n 次测量的标准偏差, t 为自由度 $n-1$ 时的 t 分布值, $1-\alpha$ 为置信水平。若置信水平为 99%, 查 t 值则可简化为 $MDL=3.14SD$ 。当所取水样为 100mL, 浓缩体积为 1mL 时, 甲胺磷的方法检出限为 0.24 μ g/L, 满足《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005) 的要求。

2.2 衬管的选择

甲胺磷的极性非常强, 很容易被降解或吸附, 必须选择去活衬管。若样品干净, 最好不用玻璃棉, 因为玻璃棉对他们的吸附作用很大, 如果衬管里面有玻璃棉的话, 一定要进高浓度的标样使其饱和; 玻璃棉不能放得太多, 并且一定要比较松散, 如果很紧密的话, 很难出现漂亮的峰。

2.3 干扰实验

通过对甲胺磷的性质分析, 在本方法的分析条件下选定敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、对硫磷、毒死蜱、马拉硫磷这六种常见的有机磷农药进行干扰实验。结果表明, 在选定的分析条件下, 6 种有机磷农药对甲胺磷均不产生干扰, 如图 1 所示。



1- 敌敌畏 2- 甲胺磷 3- 乐果 4- 毒死蜱 5- 甲基对硫磷 6- 对硫磷 7- 马拉硫磷

图 1 甲胺磷干扰实验色谱图

(下转第 25 页)

壤蒸发值较大,这是由于该时期作物较小,大部分地表裸露,土壤蒸发较大,所以E/ET的值较大;萌芽-展叶期后作物迅速生长,蒸腾所需水量逐渐增大,随地面覆盖度的增加,E/ET的值逐渐减小;在坐果期,作物主要是生殖生长,植株蒸腾值较大,因此E/ET值较小;到果熟及采收期,叶片开始枯黄,地面覆盖度减小,所以E/ET的值有所上升。

3.2 树莓生长期棵间土壤蒸发(E)和蒸腾量(T)与蒸发蒸腾量(ET)的关系

树莓的生育期内蒸发蒸腾量是由棵间土壤蒸发E与叶面蒸腾量T组成的。在不同生育阶段,它们之间的比值变化很大,萌芽期-展叶期时,气温较高,大气干燥,此时植株较小,叶面积指数较小,叶面腾发量很大,棵间土壤蒸发量占蒸发蒸腾量的比例较大,达70%以上(见表1),而棵间蒸发量对作物的产量形成基本上没有影响,应当采取适当的栽培措施,尽量降低它所占的比例。现蕾期-花期、坐果期以蒸腾耗水为主,蒸腾量占蒸发蒸腾量的比值80%以上。从全生育期来看,三个处理的棵间土壤蒸发量占总需水量分别为29.06%、30.02%、22.86%,蒸腾耗水量占整个生育期的比例为70.94%、69.98%、77.14%。

3.3 棵间土壤蒸发占蒸发蒸腾的比例(E/ET)与0~20cm土壤含水率的关系

表层土壤含水率对E/ET有显著影响。由于作物蒸腾耗水由整个作物根层土壤水分供应,当灌水后,土壤水分条件能充分满足ET和E的要求,随着表层土壤水分的散失,棵间蒸发速率迅速下降,从而E/ET也随着表层土壤水分的减少而降低。

4 结论

试验结果表明,树莓的棵间土壤蒸发主要发生在灌水后几天表层土壤比较湿润的时期内,适当减少表层土壤的湿润面积是一种减少棵间土壤蒸发的主要措施。当然应该在不影响作物蒸腾的条件下进行的,在正常供水情况下,树莓全生育期的棵间土壤蒸发量占总耗水量的22.86%~30.02%,在萌芽期-展叶期棵间

土壤蒸发量所占比例最大,为58.4%~71.75%,坐果期最小为13.79%~17.47%。表层土壤含水率是影响影响棵间蒸发的主要因素,应在不影响作物生长的前提下,适当减少土壤表面的湿润面积。综上所述,在生产实践中,应采取适应性的措施,如减少土壤表层含水率,以控制农田水分非生产性消耗。

参考文献

- [1] 樊引琴,蔡焕杰,王健.冬小麦田棵间蒸发的试验研究[J].灌溉排水,2000(4).
- [2] 林同保,孟战赢,曲奕威.不同土壤水分条件下夏玉米蒸发蒸腾特征研究[J].干旱地区农业研究,2008(5).
- [3] 陈四龙,陈素英,孙宏勇,张喜英,裴冬.耕作方式对冬小麦棵间蒸发及水分利用效率的影响[J].土壤通报,2006(8).
- [4] 刘浩,孙景生,段爱旺,孙磊,刘祖贵,申孝军.日光温室萝卜棵间土壤蒸发规律试验[J].农业工程学报,2009(2).
- [5] 刘浩,段爱旺,高阳.间作种植模式下冬小麦棵间蒸发变化规律及估算模型研究[J].农业工程学报,2006(12).
- [6] 孙景生,康绍忠,王景雷,李晓东,宋妮.沟灌夏玉米棵间土壤蒸发规律的试验研究[J].农业工程学报,2005,(11).
- [7] 高阳,段爱旺.冬小麦间作种植方式下棵间蒸发规律试验研究[J].灌溉排水学报,2005(2).
- [8] 王政友.土壤水分蒸发的影响因素分析[J].山西水利,2003(2).
- [9] 刘浩,孙景生,段爱旺,孙磊,申孝军,刘祖贵.不同灌水水平对日光温室萝卜产量及水分利用效率的影响[J].节水灌溉,2007(6).
- [10] 王健,蔡焕杰,陈凤,陈新民.夏玉米田蒸发蒸腾量与棵间蒸发的试验研究[J].水利学报,2004(11).

作者简介: 王宣(1962-),男,绥中财政局农发办主任,葫芦岛绥中葫芦岛绥中农业综合开发办,主要从事农业技术开发与管理等方面的研究。研究方向:农业技术升发与管理。

(上接第3页)

2.4 准确度和精密度

在去离子水、自来水、水源水(均未检出甲胺磷)中分别加入标准溶液,配制浓度为2.5μg/L、10μg/L的甲胺磷水样,按样品的前处理方法制成待测溶液,每个浓度测定6个平行样,同时做样品空白,回收率及精密度结果见表1。加标回收率为87.6%~98.8%,RSD为2.54%~7.26%。

表1 水中甲胺磷精密度和回收率实验结果(n=6)

水样	加标浓度 μg/L	检测浓度 μg/L	回收率 %	RSD %
去离子水	0	ND	—	—
	2.5	2.47	98.8	5.71
	10	9.44	94.4	2.54
自来水	0	ND	—	—
	2.5	2.29	91.6	6.14
	10	8.83	88.3	4.22
水源水	0	ND	—	—
	2.5	2.19	87.6	7.26
	10	9.18	91.8	3.78

ND—未检出

3 结论

采用固相萃取技术对甲胺磷进行前处理,可以简化操作,使样品的提取、浓缩、净化一体化;同时结合气相色谱-火焰光度检测器进行测定,能够很好的消除干扰,是水中甲胺磷测定的理想方法。

参考文献

- [1] CJ/T144-2001.中华人民共和国城镇建设行业标准 有机磷农药的测定,18~21[S].
- [2] GB/T5750.9.4-2006 生活饮用水标准检验方法 农药指标,345~352[S].
- [3] GB/T5009.103-2003 中华人民共和国国家标准 植物性食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷农药残留量的测定[S].

作者简介: 李冬梅(1978-),女,大连市自来水集团有限公司,研究方向:水质检测。