

树脂富集法测定饮用水中农药

薛俊英

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文提出一个同时分析水中有机氯农药和有机磷农药的方法,即采用大网状树脂XAD-4富集,乙醚-己烷(85:15)洗脱,洗脱液浓缩后用气相色谱法分析。应用此方法对湘江中游城市饮用水及作为水源的湘江水中的农药污染状况进行了初步调查。

树脂富集法具有富集倍数大,提取效率高的优点。水中的有机氯农药和有机磷农药都可用树脂富集的方法提取^[1-4]。Junk等^[1]著文综述了多种有机物的提取、浓缩、色谱分析的各个环节、Berkane等^[3]不仅用XAD树脂柱富集法提取水中农药,而且还将其做为保存样品的办法。这样既克服了样品运输的困难,又可避免样品在运输和保存过程中发生化学变化。

本文用大网状树脂XAD-4富集,用乙醚-己烷混合溶剂洗脱,用气相色谱分析的方法,对湘江中游城市饮用水及作为水源的湘江水中农药污染状况进行了初步调查。

实 验

一、仪器和试剂

1. 仪器 F-17气相色谱仪(附火焰光度检测器);GC-RIA气相色谱仪(附火焰光度检测器和电子捕获检测器)。

2. 试剂 XAD-4树脂,200 μ m,西德产。使用前依次用乙醚、丙酮和甲醇索氏提取八小时,贮于甲醇中备用。

农药标样 对硫磷、敌敌畏、六六六为西德产,纯度99%;甲基对硫磷、对氧磷为美国环保局提供,纯度99%。

有机溶剂 均为分析纯,全玻蒸馏。

无水硫酸钠 分析纯,用丙酮索氏提取四小时后,120℃烘干,贮于干燥器中备用。

二、实验方法

1. 回收率

(1) 柱的准备 吸附柱装置如图1所示。在内径约0.9厘米,长15厘米的玻璃柱中,塞入处理过的玻璃棉,然后将XAD-4树脂以甲醇浆液形式加入,使树脂床高约7

厘米,上方再塞上玻璃棉。不用时仍以甲醇浸泡树脂,使用前用二次蒸馏水先将甲醇洗出。

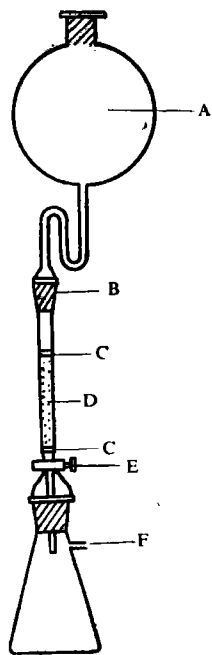


图1 吸附柱装置示意图

A. 蓄水器 B. 标准磨口接头 C. 玻璃棉
D. 树脂 E. 活塞 F. 接水泵

有机氯农药分析条件 电子捕获检测器, 2.7 米×3 毫米内径玻璃柱, 以 1.5% OV-17-2%QF-1 涂于 Gas Chrom Q 80—100 目; 柱温 190℃; 汽化、检测室温度 250℃; 载气 (高纯氮) 流速 60 毫升/分。

用此条件对上述浓缩液进行色谱分析, 标准溶液按水中农药 100% 回收为基准计算并配制, 用峰面积定量法进行定量计算, 回收率 R 为:

$$R = \text{浓缩液中农药量} / \text{标准水样中农药添加量}$$

(6) 树脂再生 洗脱程序结束后, 立即加入 100 毫升丙酮洗涤树脂, 注意除去气泡, 然后用 30 毫升甲醇置换树脂中的丙酮, 并以甲醇浸泡的形式贮存备用。

2. 环境水样的分析

在树脂柱上端连接一玻璃砂芯过滤装置, 再接于取样水管上, 柱后接转子流量计控制流量。

若不能在现场取样, 须用玻璃瓶取样并酸化至 pH4, 分析前可加适量氯化钠, 而后将悬浮颗粒物过滤, 取一定量的水样进行分析, 分析步骤可按上述回收率试验步骤进行。

本试验样品中六六六的分析, 均经过脱硫处理⁵。

(2) 标准水样配制 用重蒸水配制成一定浓度的农药水溶液, 调至适当酸度后, 加入蓄水器。

(3) 溶质的提取 用活塞调节水流速度为 10—25 毫升/分, 必要时可用水泵抽, 以加快流速, 待水全部通过后, 将树脂中水分抽干。

(4) 提取物的洗脱、干燥和浓缩 用一定量的有机溶剂做洗脱液, 先浸泡 10 分钟, 然后使溶剂逐滴流出, 洗脱液用无水硫酸钠干燥, 用 K-D 浓缩器浓缩至 1 毫升。

(5) 气相色谱分析

有机磷农药分析条件 火焰光度检测器, 1 米×2 毫米内径玻璃柱, 5%OV-210 涂于 Gas Chrom Q80-100 目; 柱温 135℃(停留 2 分钟), 升至 200℃(停留 4 分钟)。升温速度 20℃/分; 汽化温度 250℃; 检测器温度 225℃; 气体流量: 载气 (N₂) 60 毫升/分, 氧气 8 毫升/分, 氢气 250 毫升/分。

结 果

一、回收率试验结果

根据表 1 列出的试验结果, 确定了下述基本操作条件: 水样酸度 pH4—5 (该农药在此酸度下最稳定); 水样流速 10—25 毫升/分; 洗脱溶剂量 3×30 毫升/分; 洗脱时间不少于 60 分钟。

表 1 用 XAD-4 树脂回收水中对硫磷的条件试验结果

水样浓度 80ppb; 水样量 1000 ml; 洗脱溶剂 乙酸乙酯: 己烷 = 70:30

试验编号	样品编号	pH	流速 (ml/min)	溶剂量 (ml)	洗脱时间 (min)	回收率 (%)
I	A	6—7	65	3×30	60	61
	B	6—7	20	3×30	60	60
II	A	5	25	90	70	110
	B	5	25	3×30	70	103
III	A	5	20	90	90	92
	B	5	10	90	120	98
IV	A	5	25	3×30	65	88
	B	5	10	2×45	65	98
V	A	5	10	90	90	93
	B	5	20	3×30	70	91
VI	A	5	20	3×30	60	91
	B	5	20	3×30	60	88

关于溶剂的选择, 其主要依据是: (1) 根据农药的水中萃取 p 值选择农药的良溶剂; (2) 便于浓缩操作和色谱分析; (3) 毒性尽量小, 本试验选定乙醚-己烷 (85:15) 和乙酸乙酯-己烷 (70:30) 为洗脱溶剂。

用以上条件测定的五种有机磷农药的回收率示于表 2。

表 2 五种农药的回收率

农 药	水样浓度 (ppb)	水样酸度 (pH)	洗 脱 溶 剂	回收率 (%)	标准偏差 (ppb)	相对标准偏差 (%)
对硫磷	80	5	乙酸乙酯-己烷 (70:30)	90 ^a	6.9	9
对氧磷	283	3—5	(70:30)	80 ^b	56.0	20
乐 果	23	4	(70:30)	90 ^b	4.0	17
敌敌畏	40	4	乙醚-己烷 (85:15)	83 ^c	8.4	21
敌敌畏	81	4	(85:15)	85 ^b	4.5	5
甲基对硫磷	29	4	(85:15)	95 ^c	2.0	7

a, 八次测定平均值; b, 四次测定平均值; c, 六次测定平均值。

有机磷农药敌敌畏沸点较低,挥发性较大,实验中要严格控制浓缩温度和速度,否则易造成损失。敌敌畏回收率第二组试验中浓缩温度严格控制在30—35℃,重复性显然较好。

用 XAD-4 提取,乙醚-己烷(10:90)洗脱,有机氯农药可得到定量的回收^[7],环境样品的测定以六六六100%回收计算。环境样品的定量分析均以峰面积定量法计算。

二、饮用水和湘江水中农药的分析

在上述工作基础上,对湘江中游沿岸的 C 市、X 市和 Y 镇(农药厂所在地)的饮用水和作为水源的湘江水进行了分析。

有机磷农药的定性鉴定方法包括:

1. 应用选择性检测器-火焰光度检测器进行分析,用保留时间定性。水样中只检出了敌敌畏和甲基对硫磷。用磷型和硫型火焰光度检测器进行分析,它们有各自的响应特点(见图2)。敌敌畏在用硫型火焰光度分析时是没有响应的。两种农药基本上得到确证。

2. 色谱-质谱联用分析,水样中所含化合物和标准质谱图一致性良好(图3)。

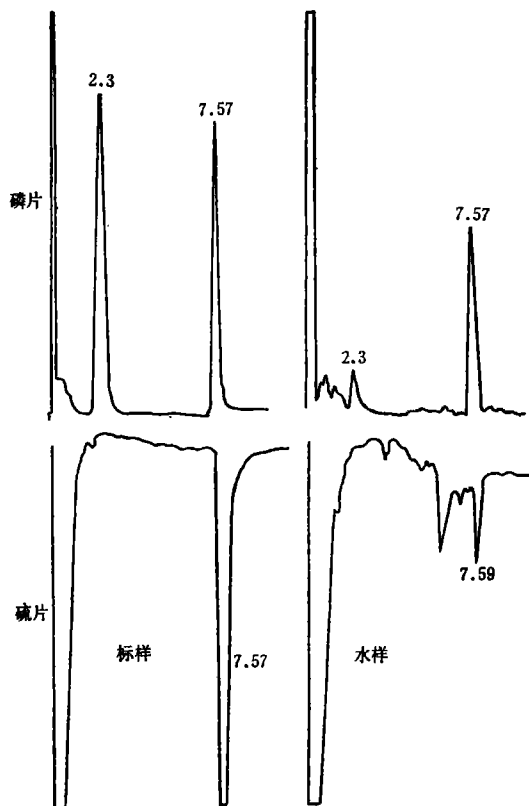


图2 水样和标样用磷型和硫型火焰光度检测器分析时的色谱图

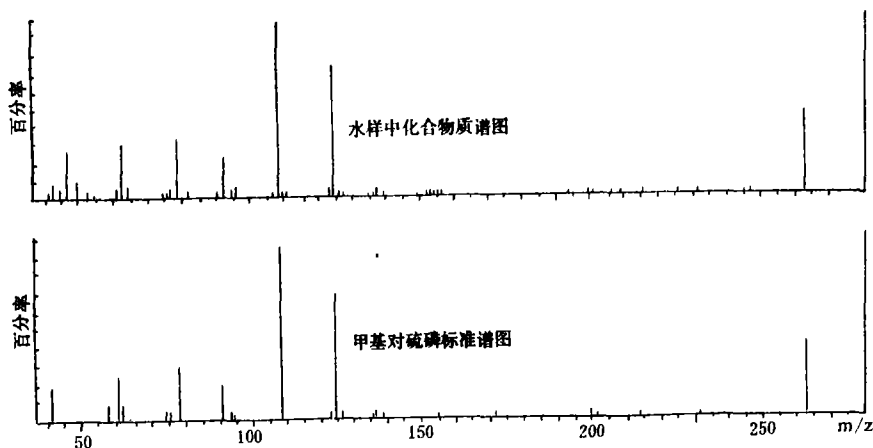


图3 甲基对硫磷质谱图

有机氯农药定性鉴定方法基本相同,用电子捕获检测器分析,采用标样保留值定性及色谱-质谱联用分析鉴定(图4)。

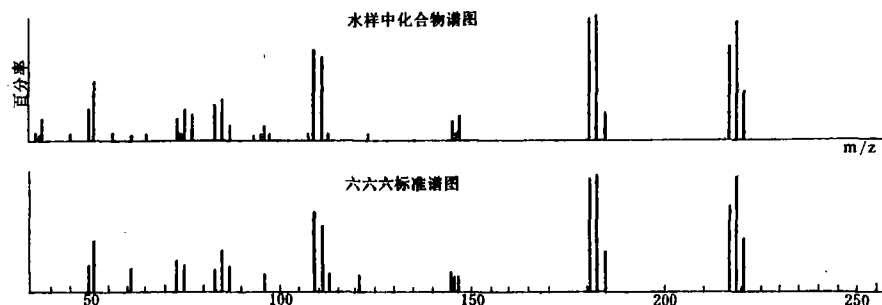


图4 六六六质谱图

将树脂法和传统的液-液萃取方法进行了对照试验,结果列于表3。从表中看出,树脂富集法测定水中农药的结果与液-液萃取法基本一致。

表3 两种提取方法的比较

提 取 方 法	水 样	水样量 (l)	萃取溶剂 量(ml)	萃 取 溶剂	敌敌畏含量 (ppb)	甲基对硫磷含量 (ppb)	六六六含量 (ppb)
树脂提取法	C市第一水厂	2			0.3	0.1	3.7
	C市第三水厂	2			0.3	0.2	3.3
液-液萃取法	C市第一水厂	1	2 × 20	已烷	未检出	0.1	3.6
	C市第三水厂	1	2 × 20	已烷	未检出	0.2	4.0

用树脂富集法于1981年和1982年三次测定了饮用水及江水中农药含量(表4)。从以上结果可以看出,在农药厂下游,江水和饮用水中均有有机磷农药检出,而在湘江源头水样中农药的含量较低。

将湘江流域饮用水水质情况与北京市自来水水质情况进行了比较,结果列于表5。北京市自来水以地下水为水源,水中农药的含量显然大大低于湖南省几个城市自来水中的农药含量。

表 4 饮用水和江水中农药含量

取样 时间	水样	取样地点	水样中敌 敌畏含量 (ppb)	水样中甲基 对硫磷含量 (ppb)	水样中六六六含量 (ppb)				
					α	β	γ	δ	总 量
1981.9	自来水	C市三水厂	0.5	0.07	0.7	0.7	0.2	0.2	1.8
1981.10	自 来 水	C市一水厂	0.3	0.06	0.1	1.6	0.07	0.2	2.0
		C市三水厂	0.3	0.06	0.6	2.8	0.2	0.5	4.1
		C市四水厂	0.5	0.07	/	/	/	/	/
		Y镇水厂	0.1	0.2	0.3	3.9	0.1	0.3	4.6
		X市水厂	N.D.*	N.D.	0.5	10.1	0.1	0.6	11.0
	湘 江 水	C市一水厂	0.3	0.1	0.3	2.9	0.2	0.3	3.7
		C市三水厂	0.3	0.2	0.4	2.5	0.2	0.3	3.4
		Y镇水厂	N.D.	0.1	0.4	4.1	0.2	0.4	5.1
		X市水厂	N.D.	N.D.	0.5	10.3	0.1	0.5	11.4
1982.11	自 来 水	C市三水厂	0.2	0.07	0.1	1.0	0.04	0.08	1.2
		Y镇水厂	0.01	0.07	0.03	0.5	0.02	0.03	0.6
		X市水厂	N.D.	N.D.	0.04	0.4	0.03	0.03	0.5
	湘 江 水	C市一水厂	0.3	0.2	0.1	1.0	0.05	0.07	1.2
		Y镇水厂	0.9	0.9	0.1	1.1	0.04	0.08	1.3
		X市水厂	N.D.	N.D.	0.1	0.7	0.04	0.06	0.9
		湘江西源**	N.D.	N.D.	0.08	0.2	0.04	0.02	0.3

* N.D.未检出

** 广西省兴安县椅子山

表 5 饮用水水质比较

取 样 地 点	水中敌敌畏含量 (ppb)	甲基对硫磷含量 (ppb)	水中六六六含量 (ppb)				
			α	β	γ	δ	总 量
北京自来水	N.D.	N.D.	0.08	0.2	0.03	0.02	0.3
北京蒸馏水	N.D.	N.D.	0.02	0.006	0.0008	0.006	0.03
C市自来水	0.5	0.07	0.7	0.7	0.2	0.2	1.8
C市井水	0.1	0.01	0.5	0.5	0.1	0.07	1.2

世界卫生组织 (WHO) 及各国对饮用水中六六六总量均无规定, WHO仅规定 γ -六六六含量应低于3ppb^[8]。关于有机磷农药, 目前多数国家也没有规定, 仅日本规定在饮用水中不得检出有机磷农药。将所测得的湘江中游城市饮用水中农药含量, 与这些规定相比较 (六六六以总量计), 部份超过标准。湘江中游的江水及以此为水源的城市饮用水已受到有机磷农药污染。

湘江中游初步污染调查结果 (见图 5) 说明某化工厂和某农药厂是湘江中游农药污染的主要来源, 在农药厂上游, 有机磷农药不能检出。

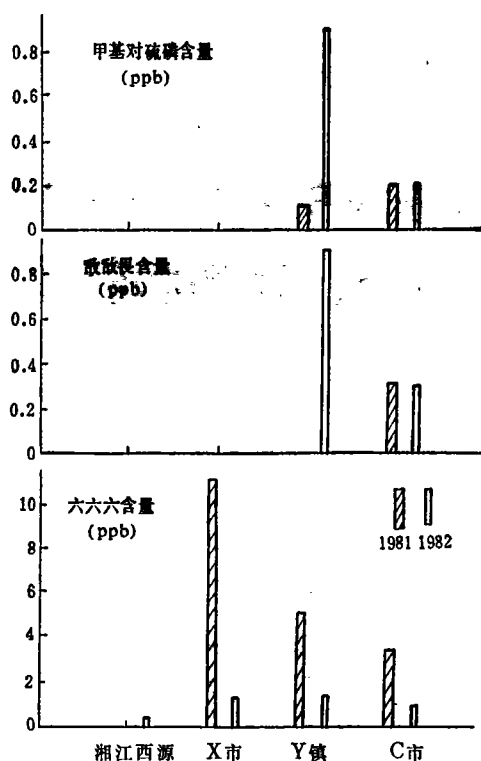


图5 湘江水中农药含量

关于水中悬浮颗粒物的取舍问题, Smith^[9]提出在饮水时微小颗粒物会被人体摄入, 在分析时不应将它们弃去。上述实验结果均是在去除颗粒物的情况下测定的。

小 结

综上所述, 用大网状树脂 XAD-4 富集水中痕量农药的方法, 可应用于环境样品的分析。此方法富集倍数大, 准确可靠, 便于现场取样, 特别适用于比较洁净的水体如饮用水的分析。

中国科学院感光化学研究所质谱组及本所刘文娥、赵国栋、刘晓榜等参加了部分工作; 湖南省环保所、有关城市自来水公司、农药厂环保科及广西桂林地区环保所曾给予大力协助, 特致谢意。

参 考 文 献

- [1] Junk, G.A. et al., *J. Chromatogr.*, 99, 745—762 (1974).
- [2] Ress, G.A.V. et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 22, 561—566 (1979).
- [3] Berkane, K. et al., *J. Chromatogr.*, 139, 386—396 (1977).
- [4] Victorin, N. et al., *J. Chromatogr.*, 172, 30—393 (1979).
- [5] Jensen, S. et al., *Anal. Chem.*, 49, 316 (1977).
- [6] 薛俊英等, 环境科学, 3(1), 38—42 (1982).
- [7] Mistry, P.R. et al., *J. Chromatogr.*, 89, 185—190 (1974).
- [8] WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 1982.
- [9] Smith, S.R. et al., *C.R.C. Crit. Rev. Anal. Chem.*, 12(2), 375—425 (1981).

1983年9月20日收到