

- [7] 张小艳,陈赛.运用预入院制度开展贮存式自体输血的实践探讨[J].临床血液学杂志(输血与检验),2017,19(1):54-55.
- [8] 陈少珑.改良贮存式自身输血在择期手术中应用[J].中外医疗,2009,28(35):42.
- [9] 周吉成,谭彬宾,黄俏莹,等.贮存式自体输血在 1 026 例择期手术患者中的应用[J].中国输血杂志,2017,30(7):724-726.
- [10] SEGAL J B, GUALLAR E, POWE N R. Autologous blood transfusion in the United States; clinical and nonclinical determinants of use[J]. Transfusion, 2001, 41(12):1539-1547.
- [11] MENENDEZ M E, RING D. Minorities are less likely to receive autologous blood transfusion for major elective orthopaedic surgery[J]. Clin Orthop Relat Res, 2014, 472(11):

3559-3566.

- [12] 英国血液学标准委员会(BCSH)输血特别委员会, BOULTON F E, JAMES V, 等.自体输血指南[J].国际输血及血液学杂志,2008,31(1):87-90.
- [13] FRANK S M, SIKORSKI R A, KONIG G, et al. Clinical utility of autologous salvaged blood; a review[J]. J Gastrointest Surg, 2020, 24(2):464-472.
- [14] KANG R, SEATH B E, HUANG V, et al. Impact of autologous blood transfusion on survival and recurrence among patients undergoing partial hepatectomy for colorectal cancer liver metastases[J]. J Am Coll Surg, 2019, 228(6):902-908.

(收稿日期:2021-01-06 修回日期:2021-06-11)

• 临床探讨 • DOI:10.3969/j.issn.1672-9455.2021.17.039

气相色谱法检测生活饮用水中灭草松和 2,4-二氯苯氧乙酸水平的研究

刘 军

重庆市永川区疾病预防控制中心理化科,重庆 402160

摘要:目的 采用气相色谱法检测生活饮用水中灭草松和 2,4-二氯苯氧乙酸(简称 2,4-滴)的水平,并对该方法进行验证、评价。方法 水样标本在酸性条件下经乙酸乙酯萃取,然后在碱性条件下用碘甲烷溶液酯化,生成较易挥发的甲基化衍生物,用毛细管柱气相色谱-电子捕获检测器分离检测。结果 灭草松和 2,4-滴在 2.5~25.0 $\mu\text{g/L}$ 时相关系数分别为 0.996 和 0.998,线性关系良好。对 2 个水平做回收试验,灭草松加标回收率为 95.6%~97.1%,检出限为 0.20 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 1.68%~4.20%,2,4-滴加标回收率为 114.6%~115.7%,检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 1.49%~3.78%。标本衍生未控制水温在 10~20 $^{\circ}\text{C}$ 时,标本灭草松和 2,4-滴加标回收率偏低。结论 采用气相色谱法检测饮用水中灭草松和 2,4-滴的水平重现性好,精密度高,能满足国家生活饮用水检测标准要求。

关键词:气相色谱仪; 2,4-二氯苯氧乙酸; 灭草松; 衍生; 反应温度

中图分类号:R446.1

文献标志码:A

文章编号:1672-9455(2021)17-2598-03

灭草松又名苯达松,商品名为排草丹,分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$,是一种杂环类触杀型及轻微内吸性除草剂,原药为淡黄色液体,制剂为棕色水溶液,带有轻微特殊气味,易溶于水,具有低毒性,可用于防除阔叶杂草及莎草。2,4-二氯苯氧乙酸(简称 2,4-滴)是一种生长素类似物,分子式为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$,被用作植物生长调节剂,可对人体眼睛、皮肤产生刺激,长期接触可导致中枢神经系统及肝、肾等实质脏器损伤。《生活饮用水卫生标准:GB5749-2006》规定灭草松及 2,4-滴在生活饮用水中的限量分别为 0.30、0.03 mg/L ,检测生活饮用水中灭草松和 2,4-滴水平是否超过限量具有重要意义。目前,灭草松和 2,4-滴的检测方法主要有气相色谱法^[1-3]、液相色谱质谱联用法^[4-6]、高效液相色谱法^[7]、离子色谱法^[8-10]等,本研究采用气相色谱法检测生活饮用水中灭草松和 2,4-滴的水平,证实了该方法操作简单,试剂毒性小,反应条件温和,干扰小,精密度高,适用于生活饮用水中灭草松和 2,4-

滴的检测。

1 材料与方

1.1 标本来源 水样标本来源于重庆市永川区侨立水务有限公司,该水厂主要对永川区城区提供生活饮用水。

1.2 仪器与试剂 GC-2014 气相色谱仪(日本岛津公司)、AE200 电子天平(梅特勒-托利多上海有限公司)、漩涡混合器(美国 SI 公司)。碘甲烷、四丁基硫酸氢铵为分析纯,硝酸、氢氧化钠、丙酮为优级纯,乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷、磷酸为色谱纯。灭草松(国家标准号 SB05-107-2008,100 $\mu\text{g/mL}$)和 2,4-滴(国家标准号 GSB05-2654-2010,100 $\mu\text{g/mL}$)由农业部环境保护科研监测所提供。检测时灭草松和 2,4-滴混合标准溶液为 10.00 $\mu\text{g/mL}$ (移取灭草松标准溶液和 2,4-滴标准溶液各 0.10 mL 于容量瓶中,用丙酮定容至 1.00 mL);实验用水为一级去离子水。

1.3 方法

1.3.1 仪器条件 柱温(程序升温):初温 150 °C 保留 2 min,以 10 °C/min,升温至 250 °C 保留 1 min;柱箱:150 °C;汽化室:250 °C;氮气:1.59 mL/min;分流比:10:1;尾吹:45 mL/min;检测室:260 °C;进样量:1.00 μL。

1.3.2 标本处理 (1)预处理:准确吸取标本(pH<1)200.00 mL 于 500.00 mL 分液漏斗中,分别用 50.00 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,氮吹浓缩近干;(2)衍生:标本预处理后的残留物用少量二氯甲烷溶解并转入 50.00 mL 比色管,加入 10.00 mL 碘甲烷、二氯甲烷和 10.00 mL 四丁基硫酸氢铵-氢氧化钠溶液,超声反应 50 min,加冰水严格控制反应温度为 10~20 °C,反应完毕后,转移反应液 50.00 mL 至分液漏斗,静置分层,收集有机相。水相再用 10.00 mL 二氯甲烷萃取,合并有机相,用 0.50 mol/L 磷酸洗涤,有机相用无水硫酸钠干燥,氮吹浓缩至干,正己烷定容至 1.00 mL,取 1.00 μL 进样检测。

1.3.3 标本检测 分别吸取灭草松和 2,4-滴混合标准溶液 0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50 mL 制成标准系列,将溶剂挥发干,同标本处理进行衍生,用正己烷定容至 1.00 mL,进样量为 1.00 μL,采用标准曲线法进行定量分析,结果显示灭草松及 2,4-滴水中相对水平为 0.00、2.50、5.00、10.00、15.00、25.00 μg/L,见表 1。取标本 200.00 mL 进行处理后采用正己烷定容至 1.00 mL,取标本处理液 1.00 μL 在气相色谱仪上进样检测,根据标本的峰面积从工作曲线上查出标本中质量水平,根据公式计算标本中灭草松和 2,4-滴检测值。公式: $\rho = B \text{ 样} / 1000$,其中 ρ 代表标本中灭草松或 2,4-滴质量水平(mg/L);B 样代表检测标本水中相对水平(μg/L)。

表 1 标准系列

项目	0.00 mL	0.05 mL	0.10 mL	0.20 mL	0.30 mL	0.50 mL
质量(μg)						
灭草松	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
2,4-滴	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
水中相对水平(μg/L)						
灭草松	0.00	2.50	5.00	10.00	15.00	25.00
2,4-滴	0.00	2.50	5.00	10.00	15.00	25.00

1.4 统计学处理 工作曲线回归方程及相关系数用标准曲线计算器计算;精密度、相对标准偏差等用相对标准偏差(RSD)简易计算工具 XLS 工作表计算。

2 结 果

2.1 回归方程和方法检出限 取各线性试验溶液,进样,记录色谱图峰面积(A),将峰面积(A)与相应的浓度(C)进行线性回归,得回归方程,结果表明,各试验溶剂线性关系良好;取对照品溶液,逐步稀释成一定浓度的溶液,进样测试,至 3 倍信噪比时的水平为

检测限浓度,测试结果符合检测要求。见表 2。

表 2 灭草松和 2,4-滴工作曲线回归方程和方法检出限

化合物	线性范围(μg/L)	回归方程	相关系数	检出限(μg/L)
灭草松	2.5~25.0	$Y=1.203X+5.217$	0.996	0.20
2,4-滴	2.5~25.0	$Y=0.681X+0.019$	0.998	0.05

2.2 标本加标回收率和精密度检测 在标本中分别加入 2 个水平的灭草松和 2,4-滴混合标准使用液,按方法条件对标本进行前处理后检测,平行检测 6 次后得出其平均加标回收率和精密度,见表 3,原标本灭草松和 2,4-滴检测值小于方法检出限。

表 3 标本加标回收率和精密度

化合物	标本检测值(μg/L)	标本加标量(μg/L)	检测值(μg/L)	回收率(%)	RSD(%)
灭草松	<0.20	5.0	4.78	95.6	1.68
	<0.20	15.0	14.56	97.1	4.20
2,4-滴	<0.05	5.0	5.68	114.6	1.49
	<0.05	15.0	17.35	115.7	3.78

2.3 标本衍生时反应温度不稳定对检测结果的影响 标本衍生未控制水温在 10~20 °C 时,标本灭草松和 2,4-滴加标回收率偏低,对检测结果有影响。见表 4。

表 4 标本衍生时反应温度不稳定对检测结果的影响

化合物	标本检测值(μg/L)	标本加标量(μg/L)	检测值(μg/L)	回收率(%)
灭草松	<0.2	5.0	2.05	41.0
	<0.2	15.0	5.23	34.9
2,4-滴	<0.05	5.0	2.59	51.8
	<0.05	15.0	8.81	58.7

2.4 重现性试验 用气相色谱仪检测水平为 5.00 μg/L 的灭草松和 2,4-滴混合标准溶液,各检测 20 次,计算 RSD,灭草松和 2,4-滴的 RSD 分别为 3.81% 和 4.74%,SD 分别为 0.179 4、0.267 7 μg/L,平均值分别为 4.710 0、5.650 0 μg/L,见表 5。

表 5 灭草松、2,4-滴精密度(μg/L)

检测次数	灭草松	2,4-滴
1	4.834 7	5.655 2
2	4.592 4	5.576 4
3	4.921 4	5.512 7
4	4.693 5	5.689 1
5	5.002 5	5.957 4
6	4.914 8	4.974 2
7	4.524 7	5.612 7
8	4.531 6	5.897 3

续表 5 灭草松、2,4-滴精密度 ($\mu\text{g/L}$)

检测次数	灭草松	2,4-滴
9	4.538 5	5.559 3
10	4.429 5	5.822 4
11	4.504 6	5.974 6
12	4.914 3	5.782 5
13	4.527 9	4.993 7
14	4.601 4	5.597 7
15	4.635 5	5.875 4
16	4.796 7	5.617 5
17	4.892 1	5.551 7
18	4.736 6	5.834 7
19	4.952 4	5.796 2
20	4.683 7	5.755 2

2.5 灭草松和 2,4-滴标准谱图 专属性试验,取对照品溶液、空白溶液,处理,进样,记录色谱图,各物质峰均能很好地分离,空白不干扰测定,专属性符合要求,灭草松($10.00 \mu\text{g/L}$)和 2,4-滴($10.00 \mu\text{g/L}$)混合标准的标准谱图见图 1。

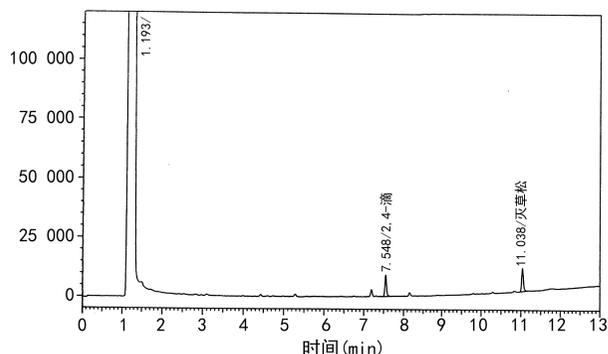


图 1 灭草松和 2,4-滴标准谱图

3 讨 论

灭草松和 2,4-滴作为使用范围较广的除草剂,目前多用于花生、大豆、绿豆等阔叶作物田间杂草的防除,在水源水保护区使用会对水源造成一定的污染,所以国家将灭草松和 2,4-滴列入生活饮用水检测项目。本研究采用气相色谱法对重庆市永川区侨立水务有限公司多处出厂水、末梢水进行了检测,结果显示灭草松和 2,4-滴的水平均低于方法检出限,说明该区环境水体未受到灭草松和 2,4-滴的污染。

本研究对气相色谱法进行了优化,发现标本衍生反应温度与反应时间影响标本的衍生效果,若将反应温度严格控制在 $10\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为 50 min 时,

衍生效果最佳。因此,工作人员在检测过程中应严密观察温度计显示情况,根据具体情况加入冰水对温度进行调节,严格控制水温,以获得稳定的衍生效果。笔者在绘制灭草松和 2,4-滴标准曲线时,标准系列部分标本会出现灭草松和 2,4-滴出峰面积过低、低水平点不出峰等现象。在排除仪器条件、试剂等影响因素后,发现主要原因是由于衍生处理过程中反应温度与反应时间控制不佳使待测物灭草松和 2,4-滴回收率降低,进一步验证了对标本进行衍生处理的重要性。

综上所述,本研究采用气相色谱法检测生活饮用水中灭草松和 2,4-滴的水平,经过精密度检测、加标回收率试验、标本前处理中衍生的反应温度控制、重现性试验等,结果表明气相色谱法反应条件温和,操作简单,方法检出限低,重现性好,检测精密度高,适用于生活饮用水中灭草松和 2,4-滴的检测。

参考文献

- [1] 杨阳,姚祺.二氯甲烷萃取气相色谱法检测饮用水中的 2,4-滴[J].化工设计通讯,2021,47(1):1-2.
- [2] 严继东,胡浩军,侯逸众.柱前衍生-气相色谱法检测饮用水中的 2,4-滴[J].中国卫生检验杂志,2020,30(14):1689-1691.
- [3] 高勤芬,杨华云.生活饮用水中 2,4-滴和灭草松的气相检测分析方法研究[J].黑龙江科技信息,2017,21(23):62-63.
- [4] 黄科,张建莹,邓慧芬,等.液相色谱-串联质谱法检测蔬菜中 20 种酸性除草剂残留[J].分析科学学报,2019,35(6):824-830.
- [5] 邵云飞,许峰,段立红,等.UPLC-MS-MS 检测水中 2,4-滴、吡啶丹和灭草松[J].中国给水排水,2017,33(10):128-131.
- [6] 江阳,王艳,魏红,等.高效液相色谱-串联质谱法同时检测饮用水中的 13 种农药残留[J].中国卫生检验杂志,2016,26(2):184-188.
- [7] 陈加娜.高效液相色谱法检测水中灭草松和 2,4-滴[J].应用化工,2015,44(1):181-183.
- [8] 王艳,江阳,雍莉,等.淋洗液在线发生离子色谱法同时检测水中草甘膦、2,4-D 和灭草松[J].中国卫生检验杂志,2017,27(23):3374-3376.
- [9] 赵好,查河霞,赵士权,等.生活饮用水中 2,4-滴和 4-氯苯氧乙酸的固相萃取-离子色谱同时检测法[J].环境与健康杂志,2018,35(7):632-634.
- [10] 段立春,刘永志,巫培山,等.离子色谱法检测饮用水及水源水中 2,4-D、灭草松的探讨[J].四川环境,2020,39(5):15-18.

(收稿日期:2020-12-26 修回日期:2021-05-18)