

三氯甲烷中有机磷农药混合标准样品的研制

刘海萍, 靳雯, 封跃鹏

(国家环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

摘要: 确立了三氯甲烷中有机磷农药混合标准样品的制备、分析和定值方法, 进行了标准样品的均匀性检验、稳定性监测及协作定值数据的不确定度评价。结果表明, 三氯甲烷中有机磷农药混合标准样品的均匀性良好, 至少在 18 个月的时间内稳定。

关键词: 标准样品; 三氯甲烷; 敌敌畏; 对硫磷; 甲基对硫磷; 马拉硫磷; 乐果

中图分类号: X830.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)04-0063-03

Development of Certified Reference Material of Organophosphorous Pesticides

L IU Hai-ping, J IN Wen, FENG Yue-peng

(Institute for Reference Materials of Environmental Protection Ministry, Beijing 100029, China)

Abstract: The procedure of preparation, analysis and quantity for the certified reference material of organophosphorous pesticides in chloroform was established. The homogeneity and stability were tested by collaboration to evaluate the Uncertainty. The results showed that the homogeneity and stability were maintained at least 18 months to keep the accuracy and reliability.

Key words: Reference materials; chloroform; Dichlorvos; Parathion; Methyl Parathion; Malathion; Dime-thoate

有机磷类农药, 药效高, 用途广, 易分解, 在人、畜体内一般不积累。为了配合《地表水环境质量标准》《生活饮用水卫生标准》^[1-3]等有关国家标准及《水和废水监测分析方法》^[4]的实施并提供技术支持, 进行了三氯甲烷中有机磷农药混合标准样品的研制工作。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

GC14B / FPD 气相色谱仪 (岛津公司), ME - 240 分析天平 (瑞士 METTLER - TOLEDO 公司), 恒温箱、移液管、容量瓶等, 均经计量部门检定合格。

1.2 试剂

敌敌畏、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷和乐果购自美国化学服务公司, 纯度分别为 98.6%、99.5%、99.4%、99.2% 和 99.0%; 三氯甲烷为优级纯, 经气相色谱检验满足标准样品的配制要求。

2 样品制备

准确称量敌敌畏 0.2064 g、对硫磷 0.1142 g、甲基对硫磷 0.2034 g、马拉硫磷 0.2060 g 和乐果 0.2000 g, 加入适量的三氯甲烷使其完全溶解, 全部转移到 2000 mL 容量瓶中。

向该 2000 mL 容量瓶中继续加入三氯甲烷, 直至距刻度线 3 cm ~ 5 cm 处, 放入 (20 ± 1) 恒温箱中平衡 30 min 后定容、充分混匀后, 将溶液转移至冷冻瓶中, 放入低温冰柜中冷冻约 1 h; 从低温冰柜中取出冷冻瓶, 再次充分摇匀, 分装于 2 mL 棕色安瓿中。

安瓿中各组分的配制值分别为: 敌敌畏 101.8 mg/L、对硫磷 56.81 mg/L、甲基对硫磷 101.1 mg/L、马拉硫磷 102.2 mg/L 和乐果 99.00 mg/L。

收稿日期: 2008-12-31; 修订日期: 2009-04-07

作者简介: 刘海萍 (1981—), 女, 山西吕梁人, 工程师, 硕士, 从事环境标准样品的研究。

3 色谱条件

色谱柱:BP - 5, 12 m ×0. 53 mm ×1. 0 μm; FPD 检测器温度: 280 ;进样口温度: 280 ;柱前压氮气: 100 kPa;氢气: 90 kPa;空气: 50 kPa;进样量: 1. 0 μL;尾吹气流量: 30 mL /min;分流比: 1 /15;程序升温: 90 (2 min),以 5 /min升至 170 。

4 均匀性检验和稳定性监测

标准样品的基本特性要求标准样品必须具有良好的均匀性和稳定性。在样品分装后,开始样品的均匀性检验和稳定性监测。

4.1 均匀性检验

随机抽取 10 支制备的标准样品,用 GC /FPD 分析检测,每支样品重复测定 3 次,测定结果采用单因素方差分析法^[5]统计,结果见表 1。

表 1 多组分混合标准样品的均匀性数据统计结果

组分名称	组间平方和	组内平方和	平均值 / (mg · L ⁻¹)	统计量 F	F _{0.05} (9, 20)
敌敌畏	4. 95	2. 48	99. 7	1. 99	2. 39
对硫磷	2. 13	1. 15	57. 1	1. 85	
甲基对硫磷	8. 23	3. 48	102	2. 36	
马拉硫磷	5. 57	2. 63	103	2. 12	
乐果	3. 41	1. 46	100	2. 34	

由表 1 可见,标准样品中各组分统计量 F 均 < F_{0.05} (9, 20),说明制备的标准样品是均匀的。

4.2 稳定性监测

按照先密后疏的原则,在一定间隔的时间内,对标准样品进行稳定性监测。每次随机抽取 3 支样品,每支样品重复测定 3 次,用 GC /FPD 测定,以 3 支样品数据的平均值作为单次稳定性数据,见表 2。

表 2 多组分混合标准样品稳定性监测数据 mg/L

组分名称	0个月	3个月	6个月	9个月	12个月	18个月
敌敌畏	103	101	100	103	101	102
对硫磷	57. 5	56. 1	58. 2	57. 2	56. 4	57. 9
甲基对硫磷	103	101	100	103	100	103
马拉硫磷	102	103	102	104	103	102
乐果	99. 8	101	99. 8	99. 2	101	99. 6

由表 2 可知,三氯甲烷中有机磷农药标准样品的各个组分的质量浓度没有随时间推移而出现明显的增高或降低。因此,三氯甲烷中有机磷农药标准样品在抽检时间 (18 个月) 内是稳定的。

5 样品定值

5.1 定值数据的统计处理

为每个参加协作定值的实验室 (以 A、B、C、D、E、F 编码) 随机抽样 6 瓶样品进行定值,分析方法为《水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》(GB /T 13192 - 1991),每个实验室报告 6 个独立数据。三氯甲烷中有机磷农药混合标准样品协作定值结果见表 3—表 7。

表 3 敌敌畏定值结果 mg/L

定值单位	数据 1	数据 2	数据 3	数据 4	数据 5	数据 6	平均值	标准偏差
A	102	103	97. 6	100	98. 2	100	100	2. 1
B	99. 9	101	103	104	105	105	103	2. 1
C	98. 4	101	100	103	96. 9	103	100	2. 5
D	95. 5	99. 2	101	101	97. 5	99. 0	98. 8	2. 1
E	98. 4	96. 8	97. 6	97. 6	96. 8	97. 6	97. 4	0. 6
F	98. 4	99. 1	97. 9	99. 6	101	99. 1	99. 2	1. 1

表 4 对硫磷定值结果 mg/L

定值单位	数据 1	数据 2	数据 3	数据 4	数据 5	数据 6	平均值	标准偏差
A	60. 0	59. 1	57. 9	58. 0	58. 1	58. 7	58. 6	0. 8
B	54. 1	55. 2	54. 6	55. 5	57. 7	52. 5	54. 9	1. 7
C	54. 7	54. 0	53. 5	54. 0	51. 7	51. 9	53. 3	1. 2
D	53. 2	53. 0	54. 9	52. 2	55. 2	53. 7	53. 7	1. 2
E	53. 4	53. 1	53. 2	53. 0	53. 3	52. 8	53. 1	0. 2
F	55. 1	54. 6	55. 5	55. 9	54. 5	54. 9	55. 1	0. 5

表 5 甲基对硫磷定值结果 mg/L

定值单位	数据 1	数据 2	数据 3	数据 4	数据 5	数据 6	平均值	标准偏差
A	106	105	102	103	101	102	103	1. 9
B	99. 7	103	102	99. 3	105	103	102	2. 2
C	97. 5	100	103	98. 7	103	98. 0	100	2. 4
D	101	101	99. 3	98. 4	98. 4	98. 4	99. 4	1. 3
E	95. 5	96. 3	97. 2	97. 0	97. 1	95. 3	95. 5	0. 8
F	101	101	99. 5	102	100	101	101	0. 9

表 6 马拉硫磷定值结果 mg/L

定值单位	数据 1	数据 2	数据 3	数据 4	数据 5	数据 6	平均值	标准偏差
A	107	108	104	108	103	106	103	2. 1
B	102	104	104	103	106	99. 8	102	2. 1
C	109	109	106	110	105	104	100	2. 5
D	100	98. 1	102	105	102	104	99. 4	2. 5
E	92. 5	96. 6	97. 7	97. 8	97. 7	95. 8	95. 5	2. 0
F	103	102	101	105	104	104	101	1. 5

表 7 乐果定值结果 mg/L

定值单位	数据 1	数据 2	数据 3	数据 4	数据 5	数据 6	平均值	标准偏差
A	102	102	98.5	99.8	100	102	103	1.5
B	98.5	99.5	101	99.6	101	96.7	102	1.6
C	99.2	98.4	98.7	98.8	101	103	100	1.8
D	103	98.8	101	109	102	106	99.4	3.7
E	98.5	102	103	103	102	102	95.5	1.7
F	99.4	101	99.8	103	103	102	101	1.6

对于每个实验室的测定结果与实验室间的平均值在 95%置信度时进行 Grubbs 检验,无异常值出现;对实验室的标准偏差进行 Cochran 检验,也无界外值出现。

5.2 不确定度评估

不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性,是与测量结果相联系的参数。多家协作定值标准样品的定值是以各实验室定值数据的总平均值为其标准值,标准样品标准值的合成标准不确定度为:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lis}^2}$$

式中: u_{char} 为多家协作定值的测定不确定度分量; u_{bb} 为瓶间不均匀性引起的不确定度分量; u_{lis} 为长期不稳定性引起的不确定度分量。

不确定度分量的计算公式较复杂,在文献 [6-7] 中有详细的解释。三氯甲烷中有机磷农药混合标准样品各组分不确定度分量的计算结果及合成标准不确定度见表 8。

表 8 不确定度分量及合成标准不确定度 mg/L

组分名称	u_{char}	u_{bb}	u_{lis}	u_{CRM}
敌敌畏	0.761	0.906	1.70	2.08
对硫磷	0.411	0.574	1.13	1.33
甲基对硫磷	1.08	1.26	1.69	2.37
马拉硫磷	1.55	0.990	1.29	2.25
乐果	0.575	0.806	1.19	1.55

5.3 标准样品的标准值和扩展不确定度

多家协作定值标准样品的定值是以各家实验室定值数据的总平均值为其标准值,不确定度为包含因子 $k=2$ 的扩展不确定度,见表 9。

表 9 混合标准样品标准值和扩展不确定度 mg/L

组分名称	标准值	扩展不确定度
敌敌畏	99.8	4.2
对硫磷	54.8	2.7
甲基对硫磷	100	5.0
马拉硫磷	103	5.0
乐果	101	4.0

6 结论

确立了三氯甲烷中有机磷农药混合标准样品的制备、分析与定值方法,经过均匀性检验、稳定性监测及协作定值和不确定度评定,结果表明:该标准样品均匀性良好,至少在 18 个月内稳定,能够用于环境实验室有机磷农药项目的测定。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准 [M]. 北京:中国环境科学出版社,2002
- [2] 郭晓茆,陈建江. 执行《地表水环境质量标准》GB 3838 - 2002 的思考 [J]. 环境监测管理与技术,2002,14 (4): 30 - 32
- [3] 国家环境保护总局. GB 5749 - 2006 生活饮用水卫生标准 [M]. 北京:中国环境科学出版社,2006
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版增补版. 北京:中国环境科学出版社,2002
- [5] 封跃鹏,彭鸿俊. 多环芳烃标准样品研制 [J]. 环境科学研究,1998,11 (6): 40
- [6] 国家标准化管理委员会. GB / T 15000.3 - 2008 标准样品工作导则 [M]. 北京:中国标准出版社,2008
- [7] 陈守建. 测量不确定度及其估算 [J]. 环境监测管理与技术,2002,14 (5): 38 - 43.

· 简讯 ·

世界首架“零排放”飞机起飞

新华网消息,世界首架利用燃料电池驱动的有人驾驶飞机 2009 年 7 月 7 日在德国汉堡升空,实现二氧化碳零排放。这架飞机名为“安塔里斯”DLR - H2 型机动滑翔机。它由德国航空航天中心和一些私人企业共同研制。德国航空航天中心专家约翰·迪特里希·沃纳说:“我们在电池效率和表现上实现了许多改进,飞机可以只靠燃料电池实现起飞。”“安塔里斯”利用氢作为燃料,通过和空气中的氧发生电化反应产生能量。全过程不发生燃烧,不排放温室气体,产生的唯一副产品为水。如果生产氢燃料的过程也采用可再生能源,那么这种飞机就可实现真正彻底的“零排放”。

摘自 www. jshb. gov. cn 2009 - 07 - 14