

# 基于气相色谱法的水中磷元素检测方法研究

李前峰<sup>1,2\*</sup>, 魏连通<sup>1,2</sup>, 高诗琦<sup>1,2</sup>

(1. 国家城市供水水质监测网贵阳监测站, 贵阳 550001; 2. 贵州筑水环境监测有限公司, 贵阳 550001)

**摘要:**目的 本文作者为研究气相色谱法的水中磷元素检测方法。方法 采用 Agilent 7890A 气相色谱仪配备氮磷检测器 (NPD) 和 HP-5MS 毛细管色谱柱 (0.32 mm×30 m, 0.25 μm), 针对加标样品及对应平行样品进行了多次重复测定, 以计算其精密度和准确度。结果 气相色谱法能够有效满足水中低浓度磷的检测需求, 且在不同浓度范围内均表现出较好的稳定性, 适用于环境水体中磷元素的定量分析。各浓度水平的测定值 RSD 标准偏差较小, 表明气相色谱法具有良好的重现性和稳定性, 适用于水中磷元素的精确分析。气相色谱法最低检出限分别为 0.12 μg/L 和 0.14 μg/L, 显著低于传统分光光度法, 反映出更高的灵敏度。RSD 方面, 气相色谱法在两种干扰条件下均低于 4%, 而传统分光光度法均高于 7%, 显示气相色谱法的精密度更优。加标回收率上, 气相色谱法在有机物和金属离子条件下分别为 98.72% 和 97.88%, 远高于传统分光光度法, 证明气相色谱法在复杂水样中的测定准确性和抗干扰能力更强。结论 水体中的磷元素是引发富营养化的重要污染物, 过量的磷排放可导致水体藻类水华及生态系统失衡, 严重影响水资源的可持续利用与生态环境健康。因此, 气相色谱法在低浓度磷的检测中表现出较高的灵敏度和准确性, 适用于复杂水样的磷含量分析。

**关键词:** 水质检测; 气相色谱法; 磷元素

## 0 引言

水体中的磷污染问题已成为全球范围内重要的环境污染问题之一, 过量磷的释放可导致水体富营养化, 引发藻类水华等生态危机, 甚至危及人体健康<sup>[1]</sup>。目前常用的水体养分检测手段毒性大、耗时长, 且仅能对某养分进行检测, 严重制约水体环境质量的提高。许多研究人员已将气相色谱法用于水体中养分元素的检测, 取得了良好的效果, 缩短了检测周期<sup>[2]</sup>。气相色谱法是利用气、固、液三种物质进行色谱检测的技术, 基本原理都是通过气相分离, 然后对比色谱图, 从而得到物体的主要性质<sup>[3]</sup>。在现代环境监测中, 气相色谱法的使用十分普遍, 而且正在向社会的各行各业发展<sup>[4]</sup>。分光光度法、比色法等传统的磷测定方法虽被广泛应用, 但存在一定的干扰和精度限制。气相色谱法以其高灵敏度、良好的分离效果和较低的检测限, 逐渐成为环境监测中分析水中微量磷元素的有效工具。该方法在水质监测中表现出较高的准确性, 适用于复杂水样的分析, 具有较强的抗干扰能力和广泛的适应性<sup>[5]</sup>。本文探讨水中磷元素测定的问题, 通过观察气相色谱法检出限、精密度以及与传统分光光度法的结果, 为水中磷元素的检测提供重要参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器设备和试剂

本实验采用了 Agilent 7890A 气相色谱仪(编号 LYCDC-ZY-65-2011-A/0; 安捷伦科技(中国)有限公司), 配备氮磷检测器(NPD)和 HP-5MS 毛细管色谱柱(0.32 mm×30 m, 0.25 μm)。样品的衍生化反应采用了磷酸三氯甲酯(TCEP)(型号 512-56-1; 含量不少于 99.5%; 天津市光复精细化工研究所)作为衍生试剂。标准物质使用了精制的磷酸二氢钠溶液, 配制成不同浓度的标准溶液。溶剂使用了高纯度的甲醇和氯仿, 用于样品的萃取及衍生化反应, 保证了实验过程中不引入额外的干扰物质。样品处理过程中, 使用了振荡器进行液-液萃取, 并利用氮吹浓缩仪对萃取液进行浓缩。为防止样品污染, 所有实验器材在使用前进行了严格的清洗和预处理。

### 1.2 实验条件

进样口温度设定为 200°C, 采用不分流进样模式, 确保样品充分进入气相色谱柱进行分离; 柱温程序起始温度为 150°C, 保持 4 min 后以 20°C/min 的升温速率升至 230°C, 并保持 5 min, 以保证目标物质的完全分离; 衍生化反应选用三氯甲基磷酸酯化试剂, 反应在 50°C 下进

\* 通信作者: 李前峰, 工程师, 检测员, 研究方向为环境监测。E-mail: 81124606@qq.com

行, 反应时间为 30 min, 能够有效提高磷化合物的检测灵敏度; 电子捕获检测器 (ECD) 工作电压设定为 400 V, 增益设定为 1, 以确保信号的高灵敏度和低噪声; 载气为高纯氮气, 采用恒流模式, 流速设置为 1.0 mL/min, 确保分离效果的稳定性; 检测器温度维持在 230°C, 以保证检测信号的灵敏度与稳定性。

### 1.3 样品处理步骤

①量取 200 mL 水样, 加入 5 g 氯化钠, 搅拌至完全溶解。溶解后加入 20 mL 的甲醇-氯仿混合溶剂(甲醇与氯仿的体积比为 1:1), 进行萃取。②将分液漏斗放置于振荡器上, 振荡 5 min, 振荡速率分别设置为 100 次/min 和 150 次/min, 确保溶剂与水样充分接触, 提高磷的萃取效率。振荡后静置 10 min, 待两相分层, 确保有机相完全分离。③收集上层有机相, 使用无水氯化钙进行脱水, 去除溶剂中的水分。脱水后, 采用旋转蒸发器将溶剂浓缩至 5 mL。为进一步浓缩样品, 使用氮气吹干法将溶液进一步浓缩至约 1 mL。④将浓缩后的水样用适量的二氯甲烷调节体积至 1 mL, 确保样品中的磷浓度适合气相色谱仪的分析范围。此时, 处理后的样品可用于气相色谱法的测定。⑤对处理后的样品进行衍生化反应, 使用磷酸三氯甲酯作为衍生试剂, 将磷转化为易挥发的衍生物, 以提高检测灵敏度。处理过程需严格控制反应温度和时间, 以确保反应完全。

### 1.4 水样的选取及加标

在水样选取过程中, 选择了典型的地表水样作为研究对象。地表水样来自污染较为严重的工业区附近河流, 可能含有较高浓度的有机物、无机盐及其他杂质, 这些成分会对磷元素的测定结果产生一定影响。为确保实验的代表性与准确性, 采集了该水域不同点位的水样。采样前对水体进行监测, 确保所选样品能够反映水体的典型污染特征。采集到的水样在实验室内进行了过滤、酸解等预处理, 以去除水样中的悬浮物和可溶性有机物。

为验证方法的可靠性, 采用加标实验对水样进一步评估。在加标实验中, 使用标准磷溶液对水样进行了加标, 设计了多个磷浓度梯度, 以模拟水样中磷的实际分布。实验中, 针对加标样品及对应平行样品进行了多次重复测定, 以计算其精密度和准确度。加标实验结果表明, 磷的回收率在预设范围内, 表明所选地表水样适用于气相色谱法进行磷含量测定, 并且测定方法具有较高的精度和可靠性, 能够有效反映水样中磷的真实浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 气相色谱法检出限

以氯仿作为萃取溶剂, 按照 100 次/min 的振荡频率对样品进行萃取处理, 每次萃取时间保持一致, 以确保磷的

萃取效率和样品均一性。分别配制含磷浓度为 0.5、4.0、40.0  $\mu\text{g/L}$  的加标水样(浓度 1~3), 确保覆盖低、中、高浓度范围。针对每个浓度水平, 分别取 6 份水样进行独立测定, 并记录结果。根据测定值计算标准偏差(SD), 以三倍标准偏差作为气相色谱法的检出限(LOD)结果(表 1)。

表 1 气相色谱法检出限结果

测定项目	浓度 1	浓度 2	浓度 3
1	0.48	3.95	39.8
2	0.51	4.03	40.2
3	0.5	4.01	40
4	0.49	3.98	39.9
5	0.52	4.05	40.1
6	0.5	4.02	40.3
平均值/( $\mu\text{g/L}$ )	0.5	4.01	40.05
SD/( $\mu\text{g/L}$ )	0.015	0.035	0.158
LOD/( $\mu\text{g/L}$ )	0.045	0.105	0.474

表 1 显示, 气相色谱法能够有效满足水中低浓度磷的检测需求, 且在不同浓度范围内均表现出较好的稳定性, 适用于环境水体中磷元素的定量分析。

### 2.2 气相色谱法精密度

气相色谱法的精密度以相对标准偏差(RSD)为评价指标。实验设计选取 1.0、5.0  $\mu\text{g/L}$  和 30.0  $\mu\text{g/L}$  三种不同浓度水平的加标水样, 以覆盖低、中、高浓度范围。每个浓度水平下分别取 6 份独立水样进行重复测定, 确保数据的可靠性。为保证实验条件一致性, 在样品处理过程中采用氯仿作为萃取溶剂, 并保持振荡频率为 100 次/min, 使磷充分萃取并达到均匀状态。气相色谱法精密度结果如表 2 所示。各浓度水平的测定值 RSD 标准偏差较小, 表明气相色谱法具有良好的重现性和稳定性, 适用于水中磷元素的精确分析。

表 2 气相色谱法精密度结果

测定项目	浓度 1	浓度 2	浓度 3
1	0.94	5.06	30.46
2	0.94	4.99	29.98
3	1.02	4.87	30.28
4	1.04	4.89	30.76
5	0.98	5.07	30.29
6	0.93	5.01	29.64
平均值/( $\mu\text{g/L}$ )	0.97	4.98	30.24
SD/( $\mu\text{g/L}$ )	0.04	0.08	0.35
RSD/%	4.34	1.55	1.17

### 2.3 气相色谱法和传统分光光度法检测结果对比

本次实验选取一份经过标准化处理的水样, 加入有机物和金属离子两种典型干扰物质, 使用气相色谱法和传统

分光光度法分别测定其磷元素含量。最低检出限用于反映检测灵敏度, RSD 用于评估精密性, 加标回收率用于评估准确性, 回收率越接近 100%, 表明检测方法的准确性越高。实验结果如表 3 所示。

表 3 气相色谱法和传统分光光度法检测结果

指标	有机物		金属离子	
	气相色谱法	传统分光光度法	气相色谱法	传统分光光度法
最低检出限 /( $\mu\text{g/L}$ )	0.12	0.47	0.14	0.48
RSD/%	3.47	7.63	3.82	8.24
加标回收率 /%	98.72	73.46	97.88	71.59

气相色谱法最低检出限分别为 0.12  $\mu\text{g/L}$  和 0.14  $\mu\text{g/L}$ , 显著低于传统分光光度法, 反映出更高的灵敏度。RSD 方面, 气相色谱法在两种干扰条件下均低于 4%, 而传统分光光度法均高于 7%, 显示气相色谱法的精密性更优。加标回收率上, 气相色谱法在有机物和金属离子条件下分别为 98.72% 和 97.88%, 远高于传统分光光度法, 证明气相色谱法在复杂水样中的测定准确性和抗干扰能力更强。

### 3 讨论与结论

本次研究主要针对气相色谱法的水中磷元素检测开展研究。一是对气相色谱法检出限分析, 通过对 GC 的有关参数进行调节和设置, 以确保仪器的基线稳定, 选择了在试验开始之前制备的线性参考值分别为 0.1、0.5、1.0、1.5  $\mu\text{g/mL}$  和 2.0  $\mu\text{g/mL}$  工作溶液, 将各工作溶液实际进样体积均控制于 1  $\mu\text{L}$  范围<sup>[6]</sup>。以氯仿作为萃取溶剂, 按照 100 次/min 的振荡频率对样品进行萃取处理, 每次萃取时间保持一致, 以确保磷的萃取效率和样品均一性<sup>[7]</sup>。在实验中, 分别配制含磷浓度为 0.5、4.0、40.0  $\mu\text{g/L}$  的加标水样, 确保覆盖低、中、高浓度范围。二是色谱条件优化层面。本实验在 GC 方法的基础上对水中磷元素进行了测定, 所有的柱都选择了具有 0.25  $\mu\text{m}$  厚度、0.32 mm 内径和 30 m 长度的非极性、中等强度和强极性的毛细管柱<sup>[8]</sup>。结果显示, 用强度较高的中极性毛细管柱对磷元素的测定是最合适的。从淋洗液的层次来看, 在选择 500 mL 的样品进行预处理之后, 将固相的提取柱保持 15~20 mL/min 的淋洗速率, 主要选择丙酮、乙醇和甲醇等相关的实验试剂, 将进样口调节到 220 $^{\circ}\text{C}$ , 柱流量控制在 4 mL/min 空气流量, 75 mL/min 氢气流量, 确保各色谱条件可以和我国现行标准相吻合<sup>[9]</sup>。三是气相色谱法和传统分光光度法检测结果对比, 两种方法的精密性、灵敏度都很高, 但是由于分光光度法过程复杂, 而气相色

谱法通过分离柱将多种阴离子分开, 需要的试样数量很少, 提高了工作效率。但是色谱仪价格昂贵, 推广范围有限, 在有条件的地方, 采用气相色谱法可以节约大量的时间, 节约大量的试剂。

综上所述, 气相色谱法作为水中磷元素测定重要分析技术, 展现了其在水质监测中的广泛应用潜力。该方法具有较低的检出限和较高的灵敏度, 能够有效克服传统检测手段的干扰问题, 适用于低浓度磷的精确测定。样品前处理和衍生工艺的优化, 进一步提升了磷的回收率和测定精度<sup>[10]</sup>。在水中磷元素的检测中, 气相色谱法可以对水中的磷元素进行高效分离, 准确度和速度都比较高, 是值得推广的方法。在水环境污染治理和水质标准监测中, 气相色谱法可为污染源追溯、生态风险评估提供技术支撑, 为环境工程领域的水污染防治提供有效的决策依据。虽然气相色谱法具有广阔的适用范围, 但是在实际使用中仍有许多不足之处, 需要进一步提高。在未来研究和实践中, 要充分利用气相色谱法的优点, 对检测方法进一步优化, 使之更好地为国家水环境监控提供支持。

### 参考文献

- [1] 任翊, 范博望, 胡雨, 等. 气相色谱法测定水产品中氯氟菊酯残留量的不确定度评定 [J]. 水产养殖, 2024, 45(11): 36-40, 55.
- [2] 陈肇娜, 李丝红, 吴丽荣, 等. 气相色谱法测定藿香正气水中乙醇量的不确定度评定 [J]. 山西化工, 2024, 44(10): 82-84, 93.
- [3] 李玉. 气相色谱法在果蔬有机磷农药残留检测中的应用 [J]. 食品安全导刊, 2024, (30): 167-169, 173.
- [4] 高薇. 液液萃取-气相色谱法测定水中 4 种有机磷 [J]. 供水技术, 2022, 16(5): 47-49.
- [5] 李辉辉, 王洪森, 曹蕾, 等. 气相色谱法测定异环磷酰胺原料药中 3 种有关物质 [J]. 药物评价研究, 2023, 46(12): 2540-2544.
- [6] 陈立灿, 念树芬, 张双林. 气相色谱法检测生姜中有机磷类农药残留 [J]. 食品安全导刊, 2023, (34): 110-112, 135.
- [7] 许和强, 鲁长海, 曾军. 气相色谱法测定水果中水胺硫磷残留量的测量不确定度分析 [J]. 现代食品, 2023, 29(22): 194-196.
- [8] 李旭霞. 气相色谱质谱法测定水中 6 种有机磷农药残留 [J]. 化学工程师, 2023, 37(11): 31-34.
- [9] 黄玉敏, 潘彤, 刘清波, 等. 气相色谱-质谱法测定涉案奶粉中辛硫磷的含量 [J]. 中国司法鉴定, 2023, (6): 75-79.
- [10] 陈维云. 气相色谱法测定蔬菜 7 种有机磷农药残留 [J]. 西北园艺, 2023, (6): 69-72.