

监测分析

污水中总有机磷的气相色谱测定

康 君 行

(中国科学院环境化学研究所)

目前测定水中含磷化合物的方法有气相色谱法^[1-3]和比色法^[4-6]。前者可以测定水中多种含磷化合物的含量,但不能方便地给出水中总有机磷的含量。后者虽可以用于测定总有机磷的含量,但这种方法操作繁琐,灵敏度低,抗干扰能力差。

本工作建立了污水中总有机磷的气相色谱测定方法。其原理是使含磷化合物在对其有高灵敏度和高选择性响应的火焰光度检测器(FPD)上的响应为一个与溶剂峰可分开的“色谱”峰,而实现对总有机磷的测定。为此,采用空心玻璃柱,用载气(N_2)将含磷化合物吹扫到检测器的富氢焰中,燃烧产生磷的发射光谱而测定磷,并控制实验条件使有机磷的峰与溶剂峰分开,同时定量响应。

用二氯甲烷做溶剂萃取水中含磷化合物。对 ppm 级和 ppb 级的水样 11 次测定的平均回收率分别为 102% 和 101%, 变异系数分别为 5.9% 和 9.9%。

实验证明本方法灵敏度高,选择性好,操作简便,不怕污染,可以用于测定农药厂污水中的总有机磷的含量。同时,本工作也为污水中有机磷类化合物的分析提供了辅助性的宏观分析方法。

实 验

一、仪器和试剂

1. Sp-2305 型气相色谱仪; Hy-IIA 火焰光度检测器, 526nm 磷干涉滤光片(沈阳陵北机械厂产)。

2. 康氏振荡机, 磁力搅拌器。

3. K-D 浓缩器, 250ml 分液漏斗等。

4. 有机磷农药标准样品 对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、地亚农、乐果、杀螟松、乙硫磷; 纯度大于 99%。

5. 二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠、盐酸; 均为分析纯。

6. 硅烷化试剂 三甲基氯硅烷。

二、色谱条件

1. 色谱柱 $1.2m \times 3mm$ (内径) 空心玻璃柱。用前以柱中处理法进行硅烷化处理: $120^\circ C$ 下, 连续注射十几次三甲基氯硅烷, 每



图 1 总磷色谱图

样品: $4\mu l$ 混合标准溶液(4)。

1— CH_2Cl_2 , 2—总磷。

次 $2\mu\text{l}$ 。

2. 操作条件

温度 柱箱 120°C ，检测室 220°C ，汽化室 180°C — 190°C 。

气流 (ml/min) N_2 ——91, H_2 ——80, O_2 ——15

在此操作条件下，“总磷峰”与溶剂峰

(CH_2Cl_2) 分离良好(见图 1)。

三、标准溶液的配制

为测定各含磷化合物的磷的响应因子 R_{ip} 值，绘制总磷的标准响应曲线及配制标准水样，需配制各含磷化合物的标准溶液和混合标准溶液。各标准溶液均以 CH_2Cl_2 做溶剂。

表 1 有机磷化合物标准溶液的配制

化 合 物	分 子 式	分子量 M_i	样品重量 W_i (mg)	样品含磷量 W_p^{**} (mg)	标准溶液浓度 (mg/ml)	
					化合物浓度	含磷浓度
对硫磷	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{PS}$	291.27	36.9	4.05	3.69	0.405
甲基对硫磷	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{PS}$	263.21	7.38	0.811	0.738	0.081*
			64.5	7.84	6.45	0.784
			12.9	1.57	1.29	0.157*
马拉硫磷	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{PS}_2$	330.35	142.9	13.8	14.3	1.38
			28.6	2.77	2.86	0.277*
			5.72	0.554	0.572	0.0554*
地亚农	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$	304.35	30.4	3.20	3.04	0.320
			6.08	0.639	0.608	0.064*
			24.0	3.35	2.40	0.335
乐 果	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{PS}_2$	229.26	4.80	0.67	0.480	0.067*
			14.9	1.72	1.49	0.172
杀螟松	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}$	277.24	14.2	2.36	1.42	0.236
乙硫磷	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$	384.48				

* 由相应的浓溶液稀释而配制。

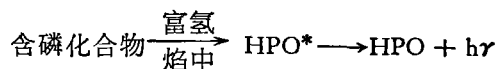
** $W_p = W_i \times \frac{31 \times N_i}{M_i}$, N_i ——分子内磷原子数, 31——磷的原子量。

各取一定体积的各含磷化合物的标准溶液于 10ml 容量瓶中混合, 并用 CH_2Cl_2 冲稀至

刻度, 即配制成有机磷化合物的混合标准溶液, 其含磷浓度可根据各化合物标准溶液的含磷浓度算出。

四、含磷化合物的磷的响应因子 R_{ip} 的测定

含磷化合物在火焰光度检测器的富氢火焰中先被氧化燃烧成磷的氧化物, 磷的氧化物被进一步还原成 HPO , 它被激发后产生一系列波长的光, 即:



HPO 的发射光谱以波长为 526 nm 的光子几率最大。故选用 526 nm 的干涉滤光片测量发光强度而检测磷^[7-9]。响应值(光强度)正

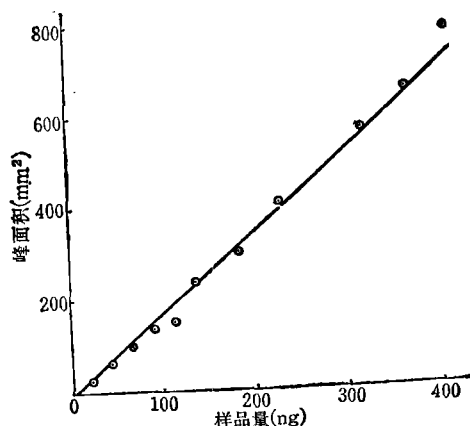


图 2 总有机磷的标准响应曲线

比于 HPO 的浓度:

$$R = K[\text{HPO}] \quad (1)$$

式(1)反映在色谱图上,即为

$$S_i = R_i W_i \quad (2)$$

式(2)中 S_i 为峰面积 (mm^2), W_i 为样品量 (ng), $R_i = S_i/W_i$ 称为响应因子,其物理意义为单位重量的样品所产生的信号大小(峰面积)。 R_i 随化合物不同而异。

由于化合物中只有磷原子对形成磷的发射光谱有贡献,响应值决定于化合物中的含

磷量。故用因子 $\frac{M_i}{N_i \times 31}$ 对含磷化合物的

响应因子 R_i 加以校正^[7],即可得出化合物的

磷的响应因子 R_{ip} , 即 $R_{ip} = R_i \times \frac{M_i}{31 \times N_i}$ 。

R_{ip} 为单位质量的磷所产生的信号大小。

在同一色谱操作条件下,进样一定体积的含磷化合物的标准溶液,根据峰面积 S_i 及样品量 W_i , 计算各化合物的磷的响应因子 R_{ip} , 结果列于表 2。

从表 2 可知,测定的各含磷化合物的磷

表 2 各化合物的磷的响应因子 R_{ip} 的测定结果

化 合 物	溶液浓度 (mg/ml)	进样体积 (μl)	样品重量 $W_i(\text{ng})$	峰面积 $S_i(\text{mm}^2)$	响应因子 $R_i = S_i/W_i$	磷的响应因子* $R_{ip} = R_i \times \frac{M_i}{31N_i}$	$R_{ip}/R_{\text{标}}^{**}$
对硫磷	0.738	2	1476	227	0.154	1.40	1.03
甲基对硫磷	1.29	2	2580	426	0.165	1.36	1.00
马拉硫磷	0.572	2	1144	151	0.132	1.36	1.00
地亚农	0.608	2	1216	166	0.136	1.30	0.956
乐果	2.40	1	2400	428	0.178	1.28	0.940
杀螟松	1.49	1	1490	214	0.144	1.25	0.920
乙硫磷	1.42	2	2840	539	0.190	1.14	0.840***

* 除乙硫磷含 2 个磷原子 $N_i = 2$ 外,其他化合物均含一个磷原子, $N_i = 1$ 。

** 此处 $R_{\text{标}} = 1.36$, 为马拉硫磷的响应因子。

*** 乙硫磷的色谱行为不好,峰形很宽,故其 R_{ip} 相差较大。

的响应因子近于相等,这说明火焰光度检测器的响应决定于化合物中的磷的含量。因此,可以选择适当的含磷化合物(如马拉硫

磷),测定其响应因子 R_i , 以因子 $\frac{M_i}{N_i \times 31}$

加以校正得到该化合物的磷的响应因子 R_{ip} , 此 R_{ip} 可以做为总有机磷测定的响应因子。实验证明,这种定量总有机磷的方法是可行的。

五、总有机磷的标准响应曲线的绘制

进样不同量的有机磷化合物的混合标准溶液,测定其响应值(峰面积),以峰面积 $S(\text{mm}^2)$ 对样品的含磷量 $W_p(\text{ng})$ 做图,得到总有机磷的标准响应曲线(图 2)。

图 2 说明,总有机磷在火焰光度检测器

上呈线性响应,即 $S = R_{ip} \cdot W_p$, 峰面积与样品的含磷量成正比。

用含磷化合物的标准溶液(对硫磷,甲基对硫磷,马拉硫磷,地亚农等)测定磷的响应曲线得同样结果。

六、配制水样的测定

1. 水样配制根据计算结果,取一定体积的混合标准溶液(含磷量为 0.2mg)于 250ml 烧杯中,温热烧杯令溶剂挥发至干,加入 200ml 蒸馏水,在磁力搅拌器上搅拌 5 分钟。如此配制成 200ml 含磷浓度为 1ppm 的水样。

以同样方法,取一定体积的混合标准溶液(含磷 0.004mg)配制 200ml 含磷浓度为 20ppb 的水样。

2. 水样提取 取 1ppm 水样 200ml ,滴加

1:1 盐酸 2—3 滴,再加入 5gNaCl,待搅拌使 NaCl 溶解后,将水样转移至 250ml 分液漏斗中。加入 10ml CH_2Cl_2 于分液漏斗中,在康氏振荡床上,振荡 10 分钟。取下分液漏斗静置,待两相分层后放出 CH_2Cl_2 层,加无水硫酸钠干燥,进行色谱测定。

经测定,用 10ml CH_2Cl_2 萃取 200ml 水样,平衡后溶剂相体积为 7.5ml。即体积校正因子为 0.75^[10]。此校正因子用于回收率的计

表 3 1ppm 配制水样回收率的测定结果

编号	回收率 R_e	$R_e - \bar{R}_e$	$(R_e - \bar{R}_e)^2$
1	0.98	-0.04	0.0016
2	0.92	-0.10	0.01
3	0.93	-0.09	0.008
4	1.01	-0.01	0.0001
5	1.13	0.11	0.012
6	1.12	0.10	0.01
7	1.02	0	0
8	1.02	0	0
9	1.00	-0.02	0.0004
10	1.04	0.02	0.0004
11	1.03	0.01	0.0001
Σ	11.2		0.0364

$$\text{平均回收率 } \bar{R}_e = \frac{11.2}{11} = 102\%$$

$$\text{标准偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(R_e - \bar{R}_e)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0364}{10}} = 0.06$$

$$\text{变异系数 } V = \sigma / \bar{R}_e = 5.9\%$$

算之中。

对 20ppb 水样,在酸化和加入 NaCl 后,以 10ml CH_2Cl_2 萃取两次。然后合并两次萃取液于 K-D 浓缩器中浓缩至 0.5ml,进行色谱测定。

3. 回收率的测定 根据水样谱图峰面积 S_i 与标准溶液的峰面积 $S_{\text{标}}$, 计算回收率,结果列于表 3 及表 4。

表 4 20ppb 配制水样回收率的测定结果

编号	回收率 R_e	$R_e - \bar{R}_e$	$(R_e - \bar{R}_e)^2$
1	1.01	0.0001	1×10^{-8}
2	1.04	-0.029	0.00084
3	1.19	0.175	0.0306
4	1.03	0.015	0.00022
5	0.93	-0.085	0.0074
6	1.06	0.049	0.0024
7	1.04	0.027	0.00073
8	0.82	-0.19	0.035
9	0.97	-0.043	0.0018
10	1.09	0.082	0.0067
11	0.96	-0.058	0.0034
Σ	11.146		0.0894

$$\text{平均回收率 } \bar{R}_e = \frac{11.146}{11} = 101\%$$

$$\text{标准偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{0.0894}{11-1}} = 0.099$$

$$\text{变异系数 } V = \sigma / \bar{R}_e = 9.8\%$$

表 5 某农药厂污水水样测定结果

编 号	水样提取液体积 V_s (ml)	进样体积 V_i (μl)	水样峰面积 S_i (mm ²)	标准溶液峰面积 $S_{\text{标}}$ (mm ²)	*样品含磷量 W_p (ng)	**污水含磷浓度 C (g/l)
1	7.5	1	105	47.3	177	6.7×10^{-3}
2	7.5	1	101	59.8	135	5.1×10^{-3}
3	0.5	2	51.5	59.8	34.4	4.31×10^{-3}
4	0.5	2	98.7	52.7	74.9	9.36×10^{-3}

* $W_p = W_{\text{标}} \times S_i / S_{\text{标}}$; 此处 $W_{\text{标}} = 80\text{ng}$

** $C = 5 \times W_p (\text{ng}) \times \frac{V_s (\text{ml})}{V_i (\mu\text{l})} \times 10^{-6} (\text{g/l})$

七、污水的测定

为验证方法的实用性,测定了农药厂的排污水。

污水的提取方法,除了首先用玻璃毛过滤除去悬浮物外,其他操作与提取配制水样相同。

表 5 列出了某农药厂的排污水测定结果,图 3 为污水样品色谱图。

八、讨论

1. 本工作具有仪器化的可能,为研制“总磷仪”提供了原理和方法。

2. Sp-2305 型气相色谱仪及 Hy-IIA 型

火焰光度检测器死体积较大,故“总磷峰”有些拖尾。如仪器系统加以改进,可以克服拖尾现象。

3. 由于硫的化合物对测磷有一定干扰,本方法不适于测定有机硫化物含量很高的污水。



图 3 污水样品色谱图
浓度 94ppb, 进样体积 2 μ l
1—CH₂Cl₂ 2——总有机磷

参 考 文 献

- [1] Askew, J., et al., *Analyst*, **94**, 275—283 (1969).
- [2] Ripley, B. D., et al., *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, **57**, 1233 (1974).
- [3] 环境污染分析方法科研协作组, 环境科学丛刊, 5/6, 135(1980).
- [4] 浙江化工研究所, 分析化学, **1**(1), 76(1973).
- [5] Mackay, S. J., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **4**(1), 33 (1975).
- [6] 中国科学院南京土壤所, 土壤理化分析, 97 页, 上海科技出版社, 1978 年。
- [7] 孙传经, 气相色谱分析原理与技术, 156 页, 化学工业出版社, 1979 年。
- [8] Brody, S. S., and Chaney, J. E., *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 42 (1966).
- [9] Bowman, M. C., and Beroza, M., *Anal. Chem.*, **40**, 1448 (1968).
- [10] 薛俊英等, 环境科学, **3**(1), 38(1982).

北京大气微尘的自动粒度分析

尹 澄 清

(中国科学院林业土壤研究所)

David L. Johnson

(Suny College of Environmental Science & Forestry)

自动颗粒分析是近年来发展起来的一种新技术。目前开始应用在许多方面,包括研究多相矿物的组成和分离,金属材料中的异相颗粒,水体悬浮和沉积物,工业粉尘,空气飘尘及半导体材料等。它的基本原理是用一台小型电子计算机控制扫描电子显微镜中的电子束,对样品中的固体颗粒进行逐个分析。电子计算机根据固体颗粒的影象,测量和计

算颗粒的平均直径和体积,根据不同元素的原子经电子束打击后产生的特征X射线能谱,分析颗粒中所含的元素及元素比。原子序数低于 11 的元素所发出的特征X射线能量太小,基本上不能穿透能谱检测器的铍窗。所以这里所指的元素及元素比是指钠以上元素而言。电子计算机根据逐个分析得到的结果,可以对颗粒迅速进行分类、统计、分析。