

环境试样中有机磷农残的预处理及检测

刘 峰 冯 忆 王逸虹 夏豪刚 侯定远

(苏州市环境科学研究所, 苏州 215004)

摘要 环境试样中甲胺磷、乐果及甲基对硫磷等有机磷农残用 FPD, NPD 及 ECD 检测可准确定性。用甲醇水溶液萃取固体试样及直接进水样技术既简化了预处理步骤, 又有足够的精确度。甲醇/水溶液萃取土壤样品的加标回收率在 93%—98% 范围内。3 种检测器对水样中乐果的检测限 (mg/L) 分别为 0.05 (FPD), 0.001 (NPD) 及 0.002 (ECD)。

关键词 有机磷农残, 多种检测器检测, 甲醇水溶液, 直接进水样技术。

大多数环境试样中有机磷农残的含量处于 μg 水平, 其检测应选用高特效性及高灵敏度的 FPD, NPD 及 ECD, 同时为保证定性确切, 必要时用双检测器或多检测器检测。对于固体试样, 通常的处理方法包括试样的粉碎、萃取、净化及浓缩等步骤^[1, 2]。本实验考虑到有机磷农药的不稳定性, 样品粉碎后, 用醇类水溶液进行超声萃取、两相分离后, 不必净化及浓缩而直接吸取清液进行测定。对于水样, 也不必萃取而采用直接进水样技术测定。

1 实验部分

1.1 试剂和主要仪器

(1) 载气 高纯氮, 氢气, 空气。

(2) 纯水。

(3) 溶剂 甲醇, 乙醇, 三氯甲烷, 均为分析纯。

(4) 试样 甲胺磷: 纯品(纯度 99% 以上)或工业品原油(有确切的百分含量); 甲胺磷储备溶液: 准确称取 0.1 g 左右的甲胺磷固体, 溶于少量甲醇(或三氯甲烷)中, 在 10 ml 容量瓶内稀释至刻度, 此溶液含甲胺磷约 10 mg/ml; 甲胺磷中间溶液: 将储备液用甲醇稀释 100 倍, 即得 100 mg/L 的中间溶液, 此溶液应于使用当日配制; 甲胺磷标准溶液: 将中间溶液用纯水稀释 100—1000 倍, 以配制与样品中甲胺磷可能含有浓度相近的标准工作溶液, 此溶液应于使用时稀释; 乐果, 甲基对硫磷: 分析纯, 其储备溶液、中间溶液及标准工作溶液的配制及计算方法与甲胺磷相同。

(5) 主要仪器 HP-5890 气相色谱仪, 带氮磷检测器(NPD)及电子捕获检测器(ECD); PE-8700 气相色谱仪, 带火焰光度检测器(FPD)及氢火焰离子化检测器(FID); 组织粉碎机; 超声波发生器; 比色管(10 ml)。

1.2 样品的预处理

(1) 土壤样品的预处理 称取 10—30 g 原状土壤(测定结果若按干燥土壤计算, 则另称取一份土壤风干或 105℃ 烘干)于 150 ml 具塞锥形瓶中, 加入一定体积的 1:1 甲醇水溶液, 用玻璃棒将块状土壤搅拌均匀成泥浆, 将锥形瓶放入超声波发生器中, 超声萃取 3—5 min, 待放置澄清后, 取上层清液进行色谱测定。

(2) 农作物样品的预处理 称取 10—30 g 农产品, 于组织捣碎机中匀浆, 然后加入一定体积的 1:1 甲醇溶液, 移入 150 ml 锥形瓶中, 在超声波发生器中超声萃取 3—5 min, 待放置澄清后, 取上层清液进行色谱测定。对于一些含水量低的农作物, 例如土豆、洋葱等, 可先匀浆, 然后再称取 10—30 g 匀浆样加甲醇进行超声萃取。

(3) 水样的预处理 由于 FPD, NPD 及 ECD 均有相当高的灵敏度, 一般环境水样不必进行萃取即可直接进水样测定。对于工业排放水, 有机磷农药含量过高时, 应用纯水稀释后再行测定。

1.3 气相色谱测定

(1) 氮磷检测器(NPD)的色谱工作条件 HP-1 柱, 10 m×530 μm ×2.65 μm ; 柱温: 100℃—200℃; 升温速率: 30℃/min; 汽化温度: 180℃; 检测器温度: 220℃; 氢气流量: 3.5 ml/min; 空气流量: 107 ml/min; 载气流量: 1.2 ml/min; 活性元件功率: 460×10^{-12} A。

在此条件下, 甲胺磷、乐果及甲基对硫磷的分离色谱图见图 1。

(2) 火焰光度检测器(FPD)的色谱工作条件 HP-1 柱, 10 m×530 μm×2.65 μm; 柱温: 130℃(ISO: 0.1 min)—220℃; 升温速率: 30℃/min; 汽化温度: 220℃; 检测器温度: 300℃; 氢气流量: 140 kPa; 空气流量: 150 kPa; 载气流量: 20 ml/min. 在此条件下, 甲胺磷、乐果及甲基对硫磷的分离色谱图见图 2.

(3) 电子捕获检测器(ECD)的色谱工作条件 HP-1 柱, 10 m×530 μm×2.65 μm; 柱温: 100℃—260℃; 升

温速率: 30℃/min; 汽化温度: 200℃; 检测器温度: 300℃; 载气流量: 3.7 ml/min. 在此条件下, 甲胺磷、乐果及甲基对硫磷的分离色谱图见图 3.

1.4 样品的测定

吸取处理好的样品或水样 0.2—1 μl(FPD, NPD 及 ECD 均用直接进水样技术)注入色谱仪中进行测定, 同时注入相同体积的有机磷标准溶液进行外标法定量. 样品中有机磷农药的浓度可用单点校正法确定.

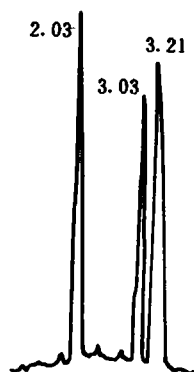


图1 NPD 色谱图

各组分保留时间: 甲胺磷: 2.03 min

乐果: 3.03 min 甲基对硫磷: 3.21 min

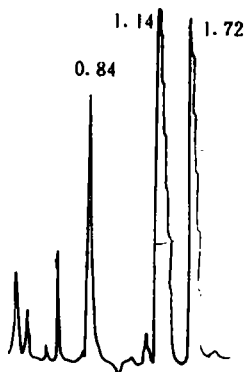


图2 FPD 色谱图

各组分保留时间: 甲胺磷: 0.84 min

乐果: 1.14 min 甲基对硫磷: 1.72 min

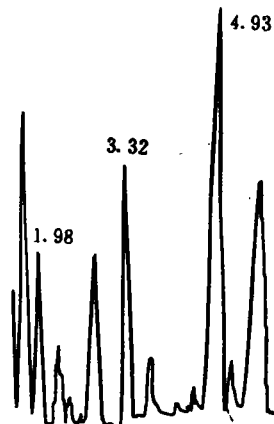


图3 ECD 色谱图

各组分保留时间: 甲胺磷: 1.98 min

乐果: 3.32 min 甲基对硫磷: 4.93 min

2 结果与讨论

2.1 结果 本法对水样的检测限及精密度见表 1.

表 1 3 种检测器的检测限及精密度

组分	检测限/mg·L ⁻¹			精密度/CV%		
	NPD	FPD	ECD	NPD	FPD	ECD
甲胺磷	0.01	0.1	0.01	4.6	18.5	13.1
乐果	0.001	0.05	0.002	6.1	12.0	11.4
甲基对硫磷	0.0005	0.05	0.0002	3.2	12.8	3.4

利用本法, 对工业排放水及环境水样、土壤、各种

蔬菜样品进行测定, 得到了表 2 所列的结果. 本法利用 1:1 甲醇溶液萃取固体试样简便易行, 并省略了净化及浓缩步骤. 对土壤样品作了不同萃取液的加标回收试验, 表明 1:1 甲醇溶液有较好的回收率, 可用于实际样品测试. 表 3 列举了不同萃取液的回收结果.

2.2 讨论

(1) 在我国使用较为普遍的 32 种有机磷农药^[3], 有 9 种易溶于水, 它们是敌百虫、敌敌畏、久效磷、乐果、氧乐果、甲胺磷、磷胺、棉安磷及乙酰甲胺磷, 其他 20 余种绝大多数均溶于醇、酮、醚及芳烃等有机溶

表 2 环境试样测定结果¹⁾

组 分	工厂排水	湖 水	土壤 1	土壤 2	小白菜	青椒	茄子
甲胺磷	0.044	ND	ND	ND	27.1	0.55	0.62
乐 果	0.018	0.007	0.004	ND	ND	ND	ND
甲基对硫磷	0.034	ND	ND	0.005	ND	ND	ND

1) 土壤样品以风干土样计算, 蔬菜样品以鲜重计算; 含量单位: 水样为 mg/L, 固体样为 mg/kg

(下转第 87 页)

Fe ₂ O ₃ 对型煤固硫影响的研究	张良儼 成思危 许民才 (89)
聚硅铝絮凝剂中酸根离子的影响	唐永星 杨 琨 吴绍情 毕先钧 (91)

第 6 期

苯系化合物好氧降解菌的驯化和筛选	陆 军 王菊思 赵丽辉 贾智萍 陈梅雪 (1)
中国典型生态区生态破坏经济损失分析和分区	汪俊三 蔡信德 张更生 (5)
空气提升内循环生物流化床反应器动力学研究	周 平 钱 易 (9)
水葫芦强化预处理-两相厌氧生物处置工艺研究	周岳溪 孔 欣 傅 强 郝丽芳 高维寅 (13)
细菌降解非离子表面活性剂的研究	林 力 杨惠芳 (17)
外加气体对等离子体降解 CF ₂ ClBr 的影响	刘正超 张振满 杜慧芳 侯惠奇 潘循哲 邹道忠 李长林 (21)
CF ₂ ClBr 在短紫外光照射下光解离过程的研究	段 杨 郑志坚 李长林 侯惠奇 朱绍龙 周 伟 (24)
高架复合道路交通噪声的声屏障 A 计权声插入损失的计算	陈子明 王恕铨 (27)
腐植酸氯化过程中氯仿生成的基础研究	潘金芳 张大年 前田泰昭 北野優 (31)
半导体氧化物超细粉末对 Cr(VI) 的光催化还原作用研究	戴退明 陈永华 李庆丰 王加龙 刘 红 (34)
石灰石和白云石脱硫反应的加压热重分析研究	邱宽嵘 张 洪 蒋 玢 (37)
双极性膜电渗析法在脱硫废液 NaHSO ₃ 再生过程中的应用研究	余立新 孟昭辉 林爱光 蒋维钧 (40)
北京地区几种典型土壤吸附 Zn 的研究	周 伟 李继云 (43)
活性污泥驯化技术与高浓度 CTMP 废水生物处理的研究	陈 敏 Sung-Nien Lo and H-Claude Lavalée (46)
渣油-炒乳化液作为路面抑尘剂的研究	吴 超 孟廷让 王坪龙 王海宁 (50)
电化学法从废料中回收金银和铅的工作研究	梁琬琪 徐扣珍 陈世培 曹雪琴 张仲燕 (53)
低 pH 值及铝对泥鳅 (<i>Misgurnus anguillicaudatus</i>) 吸收 ⁴⁵ Ca 的影响	孔繁翔 周凤帆 陈 爽 (57)
污水快速渗滤处理系统对某些微量有机污染物的净化	吴永锋 钟佐荣 汪 民 卢晓霞 徐卫东 (60)
UASB 反应器处理维生素 B ₁₂ 淀粉混合废水的研究	杨景亮 刘翠英 刘三学 郑自保 罗人明 (63)
4-AAP 两波段光度法同时测定水中酚类和芳胺	李美蓉 袁存光 冯成武 (66)
环境试样中有机磷农药的预处理及检测	刘 峰 冯 忆 王逸虹 夏豪刚 侯定远 (69)
柳州市中小型燃煤污染源脱硫总体方案研究	徐康富 郝吉明 席德立 陈学明 (71)
大气污染总量控制规划专家系统中知识库子系统的研究	陈文颖 方 栋 (74)
神府东胜煤田采煤对生态脆弱带环境灾害的影响与对策	张汉雄 (77)
AB 工艺原理的系统分析	沈耀良 李 勇 (81)

(上接第 70 页)

表 3 土壤样品的加标回收结果/%

组分	1:1 丙酮/甲醇	1:1 水/甲醇	1:1 水/乙醇
甲胺磷	83	95	117
乐 果	96	98	88
甲基对硫磷	94	93	79

他 20 余种绝大多数均溶于醇、酮、醚及芳烃等有机溶剂, 因此, 选择甲醇或乙醇水溶液作为萃取液是可行的, 可省去了固体试样用无水硫酸钠研磨脱水这一步骤, 再由于 FPD、NPD 及 ECD 的灵敏度高, 选择性强, 可将净化及浓缩等步骤省略。因此, 环境试样中有机磷农药的测定利用这一预处理技术有较大的实用价值。

(2) 如果用有机磷农药的工业品配制标准对照溶液, 在测定中则需考虑工业品中农药中间体分解产物及

添加剂等组分与被测组分的分离, 以避免它们对测定产生干扰。如用 ECD 检测, 则标准溶液的配制应使用甲胺磷用水。

(3) 在使用 NPD 检测时, 进样量一般控制在 0.2—0.4 μl 内, 因为进样量过大, 活性元件的“猝灭”时间过长, 不利于最先馏出的敌敌畏、敌百虫及甲胺磷等组分的测定。

参 考 文 献

- 1 周文敏等编译. 水和有害废物的监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 2 张乔编译. 农药污染物残留分析方法汇编(第一集). 北京: 化学工业出版社, 1990
- 3 侯定远, 唐剑飞. 直接进水样气相色谱法测定水和工业排水中有机污染物. 中国环境科学, 1995, 15(5): 383

the specific activities of ^{45}Ca are 39 532 cpm/g in skin, 38 116 cpm/g in skeleton, 25 495 cpm/g in gill and 1 651 cpm/g in muscle respectively after exposed to pH 7.10 (control) for 96 h. Compared with the control, the specific activities of ^{45}Ca decline about 81.07% in skin, 84.41% in skeleton, 80.11% in gill and 5.88% in muscle after exposed to pH 4.70 without aluminum. Under the condition of pH 4.70 with the addition of aluminum (1.0 mg/L), the specific activities of ^{45}Ca decline about 89.87% in skin, 88.83% in skeleton, 86.17% in gill and 26.47% in muscle respectively. The effects of acid rain on the calcium metabolism in fish were discussed.

Key words: low pH, aluminum, ^{45}Ca , uptake, *Misgurnus anguillicaudatus*.

The Removal of Some Organic Pollutants in Rapid Infiltration Treatment System of Waste Water. Wu Yongfeng et al. (China University of Geosciences, Environmental Science Department, Beijing, 100083); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 60—62

The removal of some organic pollutants trichloromethane, tetrachloromethane, trichloroethylene, benzene and toluene in rapid infiltration treatment system of waste water have been simulated in large scale soil columns. The three kinds of chlorinated aliphatic hydrocarbons were rapidly removed from influent concentration of 2000—6000 $\mu\text{g/L}$ to effluent concentration of less than 100 $\mu\text{g/L}$. The removal effects of benzene and toluene depended on the flooding time. In the early part of flooding period, benzene and toluene could be removed rapidly from influent concentration of 1000—1700 $\mu\text{g/L}$ to effluent concentration of less than 100 $\mu\text{g/L}$. With the increase of flooding time, the removal effect became lower and lower until the effluent concentration of benzene and toluene almost equal to the influent concentration.

Key words: rapid infiltration, chlorinated aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons simulated test.

Study on the Treatment of Wastewater from the Production Processes of Vitamin B₁₂ and Starch by Using UASB Reactor. Yang Jingliang et al. (Dept. of Environ. Eng., Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shi jiazhuang 050018); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 63—65

In Order to research the feasibility of treating wastewater from the production processes of vitamin B₁₂ and starch by anaerobic process, the study on treating the wastewater by UASB reactor was made. The results indicated that the volumetric loading of COD was 30 kg/(m³·d), removal rate of COD was 80% and volumetric producing gas rate was 16.80 m³/(m³·d) when influent concentration of COD was 10⁴—1.2×10⁴ mg/L.

Key words: upflow anaerobic sludge blanket reactor, mixed wastewater of vitamin B₁₂ and starch.

Spectrophotometric Method for the Simultaneous Determination of Phenols and Aromatic Amines in Sewage with 4-AAP. Li Meirong and Yuan Cunguang et al. (Dept. of Chemical Engineering, University of

Petroleum, Shandong, 257062); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 66—68

A modified spectrophotometric method of determination for phenols and aromatic amines of sewage was described. It was found that the peak ranges of phenols were 500—540 nm and that of aromatic amines were 530—480 nm using 4-aminoantipyrine (4-AAP) with potassium hexacyanoferrate and ammonium peroxydisulfate in the medium of pH 5.5 HCl-(CH₂)₆N₄. Phenols of 0.1—30 mg/L and aromatic amines of 0.008—3.0 mg/L were determined simultaneously by spectrophotometry without pre-distillation and extraction. Lower than that 0.3 mg/L of sulphide and co-oil in sewage have no interference with determination of phenols and aromatic amines. The interference of Cu²⁺ and Fe³⁺ could be removed by EDTA masking. The recovery for phenols and aromatic amines were 98%—105% and 95%—105%, respectively. The sensitivities samples of 10 phenols and 13 aromatic amines were studied.

Key words: spectrophotometry, 4-aminoantipyrine, phenols, aromatic amines.

Pretreatment and Detection of Organophosphorus Pesticide Residue in Environmental Sample. Liu Feng et al. (Institute of Environmental Science of Suzhou, 215004); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 69—70

Detection of methamidophos, dimethoate and parathion-methyl pesticide residue by FPD, NPD and ECD can be accurately determined. Extraction of solid sample into methanol aqueous solution solvent and direct aqueous solution injection not only simplify pretreatment steps but also with enough accuracy. Addition standard recovery rate of soil samples was in range of 93%—98%. The detection limits of dimethoate in water sample were 0.05 mg/L for FPD, 0.001 mg/L for NPD and 0.002 mg/L for ECD, respectively.

Key words: organophosphorus pesticide residue, methanol aqueous solution, direct aqueous solution injection, determination.

Study on the Overall Control Plan of SO₂ Emission from Small and Mid-scale Coal Combustors in Liuzhou City. Xu Kangfu et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(6), 1996, pp. 71—73

Toward the SO₂ emission control technology developed in China for small and mid-scale coal combustors, a research was carried out on the technology perfection and cost-effectiveness analysis, and a practical overall plan for SO₂ emission abatement in Liuzhou city was presented. This plan can ensure the fitness of briquette combustion-vent sulfur and fluidized-bed combustion desulfurization by means of mixing for the high sulfur content low heating value coal and can improve the depth of desulfurization by utilizing the excessive base material and innovating the current wet collection device.

Key words: coal-combustion pollution, SO₂ emission control, desulphurization cost, desulphurization overall control plan.