

田中 茂也观察到 X-射线荧光法测得的大气颗粒物中总硫和2-氨基吡啶硫酸盐比浊法测得的可溶性硫酸盐之间有相似的日变化趋势^[4]。

结 束 语

大气总飘尘的样品中,加入 2-氨基吡啶氢溴酸盐,热解生成的 2-氨基吡啶硫酸盐可以测定大气颗粒物中的硫酸盐。处理后的超细玻璃纤维膜最低检测限为 0.40 微克,测量大气颗粒物中硫酸盐相对标准偏差为 $\pm 5\%$ 左右。

用此法测量大气颗粒物中可溶性硫酸盐与 X-射线荧光法测量大气颗粒物中总硫存在线性相关,相关系数 0.971,由此估算出这些样品中总硫的 93% 是可溶性硫酸盐。

本工作使用的热解器由本所张秋彭、朱宝成同志设计制作,谨此致谢。

参 考 文 献

[1] Stephen, W. I., *Anal. Chim. Acta.* 50, 413

- (1970).
- [2] Meelure, G. L., *Analytica chimia*, 64 (2), 289—291 (1973).
- [3] Dasgupta, P. K. et al., *Anal. Chim. Acta.*, 94, 205 (1977).
- [4] 田中 茂等, 日本化学会志(日), 10, 1415—19 (1979).
- [5] Jones, P. A. and W. I. Stephen, *Anal. Chem. Acta* 64, 85 (1973).
- [6] Burns, D. T. et al., *Mikrochim. Acta*, 245 (1974).
- [7] Archer, A. W., *Analyst*, 100, 755 (1975).
- [8] Kyoj, Toei, et al., *Anal. Chim. Acta*, 94, 485 (1977).
- [9] 相原敬次等, 大气污染学会志(日), 13(6), 11—5 (1978).
- [10] Dasgupta, P. K. et al., *Anal. Chem.*, 50 (13), 1793 (1978).
- [11] 牟世芬、齐大勇、刘克纳、洪永皆, 环境科学, 4, 41—45 (1979).
- [12] Dasgupta, P. K. and P. W. West, *Mikrochimica Acta*, 505—510 (1978 II).
- [13] Maddalone, R. F. et al., *Anal. Chem.* 47, 316 (1975).
- [14] Thomas, R. L.; et al., *Anal. Chem.* 48(4), 639—42 (1976).
- [15] 黄衍初 王庆广, 大气飘尘中若干元素的 X-射线荧光分析, (环境科学丛刊待发表).

水体中多种有机磷农药残留量气相色谱分析方法

刘淑芬 牛喜业

(中国科学院环境化学研究所)

本文参阅有关文献^[1,2],建立了水体中七种有机磷农药(敌敌畏、3911、地亚农、稻瘟净、马拉硫磷、对硫磷、乙硫磷)的 GC-FPD 分析方法。水样经有机溶剂萃取,浓缩到小体积,即可进行色谱分析,本法简易、快速、灵敏。为验证其灵敏度和实用性,实测了农药厂排放的污水(见表 1)。

实 验 与 结 果

一、仪器与试剂

1. 仪器设备

(1) Perkin-Elmer F-17 型气相色谱仪, 配备 Melpar 型火焰光度检测器, 526 毫微米磷型滤光片。

(2) 电动振荡机: (康氏)

(3) 分液漏斗, 250 毫升, 2 升 (上海玻璃仪器厂)。

(4) K-D 浓缩器(天津玻璃仪器厂)

2. 试剂

(1) 氯仿、二氯甲烷、苯、无水硫酸钠、氯

表 1 用本法测定七种有机磷农药的灵敏度

数值 \ 项目 \ 农药	敌敌畏	3911	地亚农	稻瘟净	马拉硫磷	对硫磷	乙硫磷
灵敏度 ($\times 10^{-11}$ g/sec)	7.8	2.0	1.6	1.9	2.7	1.9	1.5
最小检测量 ($\times 10^{-10}$ g)	9.4	2.4	1.9	2.3	8.1	6.8	4.0
1 升水检测下限 (ppb)	0.9	0.2	0.2	0.2	0.8	0.7	0.9

化钠、盐酸均为分析纯(北京化工厂)

(2) 色谱固定液: PEGA (北京化工厂) DC-200、OV-210。(进口分装)

(3) 担体: Chromosorb W. AW. DMCS 80-100 目(进口分装)。Gas-Chrom Q 80-100 目(进口分装)

(4) 农药标准样: 七种农药均为 99% 以上 (RIEDEL-DE HAEN AG SEELZE-HANNOVER)。

3. 农药标准溶液的配制

单标准贮备溶液的配制、混合标准贮备溶液配制及混合标准使用液的配制见表 2。

二、水样的前处理

1. 添加水样的配制:

取自来水 1 升(污水和地面水需经玻璃

表 2 有机磷农药标准溶液的配制

数值 \ 项目 \ 农药	敌敌畏	3911	地亚农	稻瘟净	马拉硫磷	对硫磷	乙硫磷
纯品重量 (mg)	14.3	11.0	10.0	9.8	10.5	11.0	12.4
单标贮备液浓度* (mg/ml)	1.43	1.10	1.00	0.98	1.05	1.10	1.24
混标贮备液浓度* (μ g/ml)	85.8	33.0	30.0	58.8	63.0	66.0	74.0
混标使用液浓度* (μ g/ml)	17.2	6.6	6.0	11.8	12.6	13.2	14.8

* 均用氯仿溶解或稀释至规定浓度

棉过滤)用 1:1 盐酸酸化至 pH = 3, 加入氯化钠 25 克, 待其全溶后将水转至 2 升分液漏斗中, 用移液管移取混合标准使用液 1 毫升置分液漏斗中, 振荡 2 分钟, 静置半小时待萃取。

2. 溶液萃取: 备好的添加水样用 50 毫升氯仿 $\times 2$ 振荡萃取 5 分钟, 静置半小时, 分出氯仿层, 并将两次合并于一个 150 毫升三角瓶中加少许无水硫酸钠干燥。

3. 萃取液的浓缩: 萃取液经装有玻璃纤维的漏斗滤入 K-D 浓缩器中, 用 10 毫升氯仿洗涤三角瓶两次, 倒入浓缩器中。用约 40℃ 的水浴经 30—40 分钟在水泵减压下将其浓缩成 1 毫升以下, 再用氯仿定容为 1 毫升, 待色谱测定。

三、色谱测定

1. 色谱条件

(1) 色谱柱: $\phi 2.5$ 毫米 $\times 1$ M 玻璃柱, 内填

5% DC-200 + 5% PEGA/Chromosorb W. AW. DMCS 80-100 目, 用前在 200℃ 下老化 24 小时。

(2) 温度

柱温: 程序 150→200℃。150℃ 保持 2 分钟, 以 20°/分升温, 至 200℃ 保持 8 分钟。气化 250℃; 检测器 250℃。

(3) 气体流量

N₂ (载气): 115 ml/分。H₂: 250 ml/分。O₂: 8 ml/分。

2. 在上述条件下将样品和标准品各取 2 μ l 对照测定, 结果均如图 1。

四、定性与定量方法

定性 用两根极性不同的色谱柱, 分别测定标准品与样品的保留时间, 结果见表 3, 操作条件同前。

七种农药于 5% OV-210/Gas-Chrom Q 柱之色谱图略。

定量 有机磷农药的色谱响应重复性较差, 实验证明七种农药浓度与峰高呈线性关

表 3 七种农药在不同极性柱上的保留时间

色 谱 柱	保 留 时 间						
	敌敌畏	3911	地亚农	稻瘟净	马拉硫磷	对硫磷	乙硫磷
$\phi 2.5\text{mm} \times 1\text{m}$ 玻璃柱内装 5%DC-200+5%PEGA/ Chromosor bW AW, DMCS(80—100目)	1'41"	5'1"	5'31"	7'21"	9'51"	11'44"	17'
$\phi 2.5\text{mm} \times 1.5\text{m}$ 玻璃柱内装 5%OV-210/Gas-ChromQ(80—100目)	1'37"	3'51"	4'21"	6'6"	7'42"	8'35"	10'32"

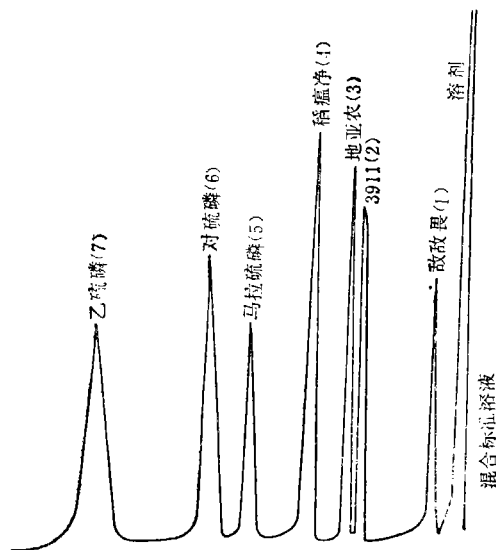


图 1 七种农药典型色谱图。

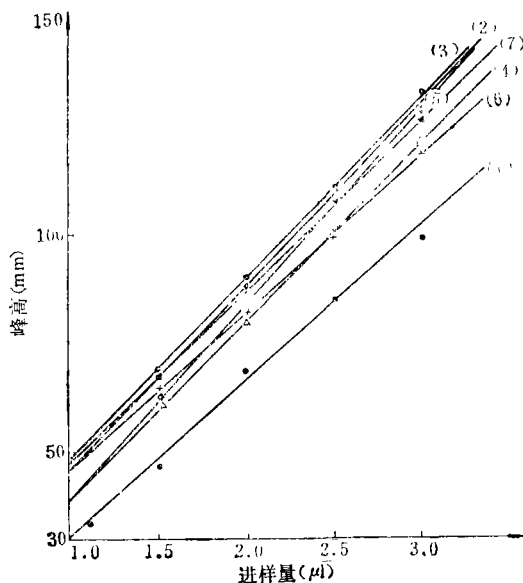


图 2 七种有机磷农药进样量(浓度)与峰高关系曲线。

系。见图 2。本文采用交替注入样品和标准品的单点外标峰高法定量。计算如下：

水样品中农药浓度 (ppb)

$$= \text{标样浓度} (\mu\text{g/ml}) \frac{\text{样品峰高}}{\text{标样峰高}}$$

五、回收率的测定

本法采用添加法进行回收率的测定，实验结果见表 4，按下式计算。

$$\text{回收率} \% = \frac{W_{\text{测定}} - W_{\text{空白}}}{W_{\text{添加}}} 100\%$$

式中： $W_{\text{测定}}$ ——添加水中测得的农药量

$W_{\text{空白}}$ ——水样中农药本底

$W_{\text{添加}}$ ——水中添加农药量

六、精密度的测定：

对 11 次平行实验测定回收率，用变异系

表 4 水中七种农药回收率测定结果

回收率 (%)	敌敌畏	3911	地亚农	稻瘟净	马拉硫磷	对硫磷	乙硫磷
测定次数							
1	99	76	94	102	97	100	100
2	96	75	88	98	95	96	97
3	94	78	88	99	95	98	92
4	100	75	89	101	100	100	98
5	93	80	89	100	97	100	97
平均值	96	77	90	100	97	100	97

数表示精密度。结果见表 5。

七、环境样品的测定

为验证方法的灵敏度和实用性，测定了北京凉水河，颐和园昆明湖水，三家店地面水

表 5 七种有机磷农药精密度的测定结果

项目	回收率 (%)	农药	敌敌畏	3911	地乐农	稻瘟净	马拉硫磷	对硫磷	乙硫磷
实验次数	1	96	75	89	100	97	100	97	
	2	96	75	88	98	95	96	95	
	3	96	82	92	101	97	102	97	
	4	94	78	90	99	95	98	97	
	5	92	80	89	100	97	100	97	
	6	94	78	88	98	95	98	92	
	7	94	75	90	99	98	96	96	
	8	100	74	88	95	98	98	90	
	9	100	75	89	101	100	100	98	
	10	96	74	89	101	97	102	93	
	11	99	76	94	102	97	100	100	
平均值 (%)		96	77	90	99	97	99	95	
标准偏差 (%)		2.6	2.6	1.9	2.0	1.5	2.0	2.2	
变异系数 (%)		2.7	3.4	2.1	2.0	1.5	2.0	2.5	

和天津×农药厂,北京×农药厂排放污水中有机磷农药残留量,测定结果见表 6。

讨 论

1. 本法可同时测定水体(地面水、污水)中上述七种农药的残留量。

最低检测限均达到 ppb。对水中含有十几个 ppb 的农药的回收率除 3911 为 77% 外,均在 90% 以上。

2. 本法采用的色谱柱是用不同极性固定液 PEGA. QF-1. OV-17. DC-200 以不同比例涂于载体 Chromosorb W (AW. DMCS) 80-100 目或 Gas-ChromQ 80-100 目上共获得八根柱子,对七种农药反复进行测定后选定的。

3. 本法采用较小体积的溶剂萃取,农药残留量低的水,萃取液浓缩至 1 毫升,残量高的萃取液不浓缩可直接测定。若残量更高,可取 200 毫升水样置 250ml 分液漏斗中在康氏振荡机上振荡萃取 10 分钟,即可得同样结

表 6 环境水样中有机磷农药残留量的测定结果

浓度 (ppm)	水样	环-①	环-②	环-③	环-④	环-⑤	环-⑥	环-⑦	环-⑧	环-⑨	环-⑩	环-⑪
敌敌畏		0.2	—*	59.3	73.8	24.0	0.4	193	0.046	0.005	0.15	—
3911		—	—	0.1	2.2	11.6	—	—	—	—	—	—
对硫磷		—	—	—	0.1	0.8	—	—	—	—	—	—

* 未检出,余同。

果。

4. FPD 为高选择性检测器,水样萃取液不需净化可直接测定。而固定液 PEGA 为聚酯类化合物,微量水会导致水解流失,使柱效降低,因此萃取液必须严格干燥。

5. 有机磷农药在酸性介质中一般都比较稳定,经实验水样 pH 为 3 时可得较好的测定结果。

6. 本法采用氯仿为溶剂,因二氯甲烷比氯仿沸点低,在夏季进行操作极易挥发;而苯比水轻,操作不便,毒性较大。

7. 不同极性的有机磷农药在色谱柱上的吸附性不同,因而在同一条件下,不同时间内的农药响应值不同,即再现性差。为此在测定中要规律地向仪器注入标准品和样品,另外在每次测定样品前,应先向仪器注入稍高

浓度的标准液以稳定柱子，待峰高平行后再测定样品会得较好的再现性。

8. 在用 1 升水添加 1 毫升农药-氯仿标准液测定回收率时，尽管氯仿在水中溶解度较低，但经充分振摇后，1 毫升氯仿标准液能完全溶于水中，所以必须严格控制添加量

在 1 毫升以下，如配成丙酮标准液则更好。

参 考 文 献

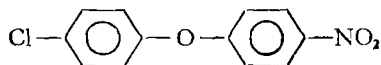
- [1] Briand Ripley et al., *JAOAC*, 57, 1033 (1974).
- [2] Aoki, Y., Takeda, M., Uchiyama, N., *JAOAC*, 58, 1286 (1975).

除草醚在土壤中持留研究

钱文恒 靳 伟 李德平 徐瑞薇

(中国科学院南京土壤研究所)

除草醚 (Nitrofen)



是二苯醚类除草剂中主要品种，已广泛用于水稻田防除稗草、三稜等一年生杂草及一些藻类。目前，国内多数地区施用除草醚效果很好，有的防除杂草可达 95% 以上。除草醚较早在日本广泛推广施用，据统计 1974 年日本 96% 的水稻田施用 Nitrofen 和 CNP (草枯醚)。我国近年来除草醚的生产量也较大，占总除草剂的三分之一，年产约 5000 吨 (以 25% 可湿性粉剂计算)。除草醚在我国除用于水稻田，还单独或与其它品种除草剂混合施用于旱田作物，如玉米、大豆、以及棉田等。

关于除草醚的田间持留及药效等，国内外已有较多报道。S. Kuwatsuka^[1] 等对除草醚在土壤中的持留、降解研究指出，除草醚在干旱条件下极稳定，持留期相当长，而在水田条件下易转化为对胺基衍生物失去除草活性。T. Yamada^[2] 等在日本 35 个地区稻田土壤中，对除草醚的残留进行了调查。结果表明，不同地区残留状况差异较大，且存在累积残留相当高 (包括降解产物)。然而，过去

的研究对于除草醚在土壤中的持留、降解等行为仍不十分清楚，尤其针对不同土壤条件对持留的影响，所掌握的知识更有限。

本工作主要结合国内施用除草醚的特点，对不同土壤条件下的消失过程以及影响持留的主要因素进行初步研究，为合理施用，以及减少土壤污染提供依据。

材 料 和 方 法

土样：由京津等地区采集当年田间表层土 (0—20 公分)，风干后 (湿度大约 10%)，过 2 毫米孔筛。四种典型土壤理化性质列于表 1。

除草醚在旱田条件下盆钵试验：用以上四种典型土壤作为供试土壤，为模拟旱作条件，称过筛土 500 克于磁盆钵中 (直径 15 厘米，高 8 厘米)，加入适量水，使保持湿度为最大持水量的 60% (即田间水容量)。加入含 40 微克/毫升除草醚的石油醚溶液 20 毫升。将土彻底拌均匀，放置室温下 (20—30℃)，每隔半月左右，定期测定盆钵土壤中除草醚含量。每份盆钵重复三次。

除草醚在淹水条件下培养试验：第一组试验，基本与旱田条件盆钵培养试验步骤相